

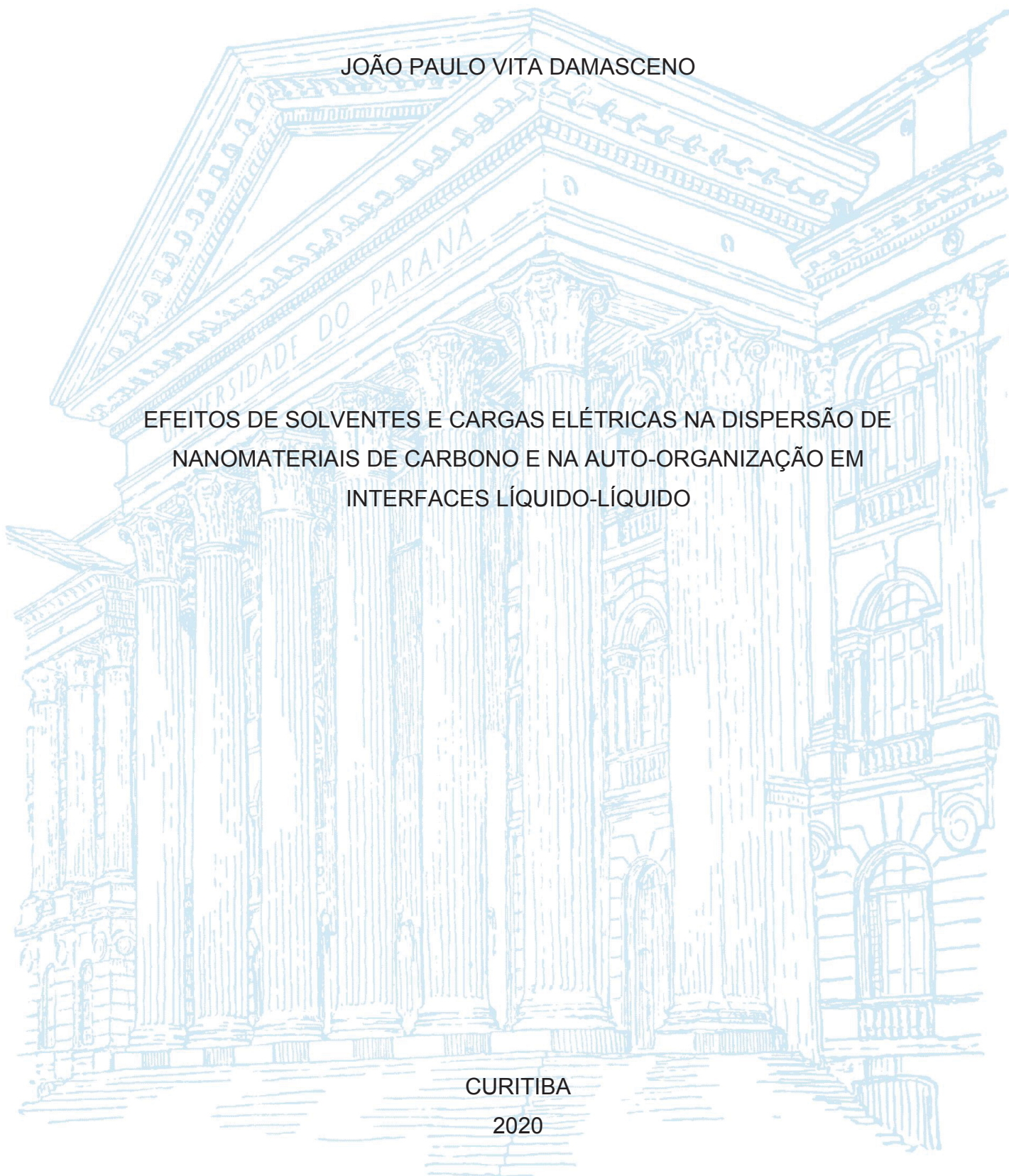
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JOÃO PAULO VITA DAMASCENO

EFEITOS DE SOLVENTES E CARGAS ELÉTRICAS NA DISPERSÃO DE
NANOMATERIAIS DE CARBONO E NA AUTO-ORGANIZAÇÃO EM
INTERFACES LÍQUIDO-LÍQUIDO

CURITIBA

2020



JOÃO PAULO VITA DAMASCENO

EFEITOS DE SOLVENTES E CARGAS ELÉTRICAS NA DISPERSÃO DE
NANOMATERIAIS DE CARBONO E NA AUTO-ORGANIZAÇÃO EM
INTERFACES LÍQUIDO-LÍQUIDO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin

CURITIBA

2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

D155c

Damasceno, João Paulo Vita

Efeitos de solventes e cargas elétricas na dispersão de nanomateriais de carbono e na auto-organização em interfaces líquido-líquido [recurso eletrônico] / João Paulo Vita Damasceno. – Curitiba, 2020.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), 2020.

Orientador: Aldo José Gorgatti Zarbin.

1. Materiais nanoestruturados. 2. Carbono. 3. Raman, Espectroscopia de. 4. Filmes finos.
I. Universidade Federal do Paraná. II. Zarbin, Aldo José Gorgatti. III. Título.

CDD: 620.193

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928

TERMO DE APROVAÇÃO


Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **JOÃO PAULO VITA DAMASCENO** intitulada: **Efeitos de solventes e cargas elétricas na dispersão de nanomateriais de carbono e na auto-organização em interfaces líquido-líquido**, sob orientação do Prof. Dr. ALDO JOSÉ GORGATTI ZARBIN, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

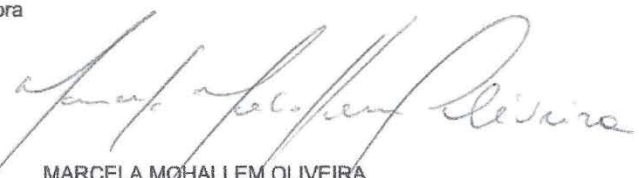
CURITIBA, 18 de Fevereiro de 2020.




ALDO JOSÉ GORGATTI ZARBIN
Presidente da Banca Examinadora



THIAGO NOGUEIRA MARQUES CERVANTES
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



MARCELA MOHALLEM OLIVEIRA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)



MÁRCIO PERES DE ARAUJO
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



DENISE FREITAS SIQUEIRA PETRI
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO)

À todos que acreditam que a Educação
promove melhorias no Ser e na Sociedade,
Dedico

“(…) Quem quer passar além do Bojador

Tem que passar além da dor.

Deus ao mar o perigo e o abismo deu,

Mas nele é que espelhou o céu.”

Trecho do poema “Mar Português” de Fernando Pessoa

“A habilidade de reduzir tudo a simples leis fundamentais não implica na

habilidade de começar dessas leis e reconstruir o universo.”

Philip Warren Anderson

“A confirmação experimental de uma previsão é meramente uma medida.

Um experimento que refuta uma previsão é uma descoberta.”

Enrico Fermi

“A verdade é filha do tempo, e não da autoridade.”

Galileu Galilei

“Conheça todas as teorias, domine todas as técnicas, mas ao tocar

uma alma humana seja apenas outra alma humana.”

Carl Jung

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Marcia e Nelson, por todo apoio e sem o qual esse trabalho não poderia ter sido realizado.

Ao professor Aldo José Gorgatti Zarkin por abrir as portas da sua segunda casa que é o laboratório, pelo seu trabalho, dedicação, amizade e pelos esclarecimentos ao longo do doutorado.

Aos amigos do Grupo de Química de Materiais (GQM-UFPR) com quem convivi no laboratório, Eduardo, Ariane, Camila, Caroline, Maria Karolina, Jéssica, Cristian, Samantha, Lais, Leandro, Daniela, Lídia, Daniele, Beatriz, Marllon, Jonathan, Bruna e Hélio, pela amizade, trabalho intenso, pelas novas experiências pessoais e profissionais e, principalmente, pelo companheirismo, e aos ex-membros do GQM pela amizade.

Aos amigos do Grupo de Cinética e Catálise (GCC), em especial Yane, Valmir, Naiane e Alex.

Aos amigos do Grupo de Dispositivo Nanoestruturados (DINE), em especial professora Lucimara, Matheus, Marcelo, Henrique e Osvaldo.

Aos colegas do departamento de química, em especial os colegas do Laboratório de Química Ambiental e Materiais (LabQAM), Laboratório de Semioquímicos e Laboratório de Sensores Eletroquímicos (LabSense).

Ao doutor Alain Pénicaud por ter me recebido de braços abertos em seu grupo de pesquisa no Centro de Pesquisa Paul Pascal (CRPP), na Universidade de Bordeaux, França, e pela sua dedicação e trabalho.

Aos colegas do CRPP em Bordeaux, alunos, funcionários, e membros do grupo NTG.

Aos amigos Ferdinand Hof e Emmanuel Picheau, pela grande ajuda durante o período na França e pelo companheirismo em todos os momentos.

Às professoras Denise Freitas Siqueira Petri e Marcela Mohallem de Oliveira e aos professores Márcio Peres de Araujo e Thiago Nogueira Marques Cervantes por aceitarem o convite para participar da banca examinadora de defesa do doutorado e agradeço desde já pela contribuição ao trabalho.

Aos professores Márcio Peres de Araujo, Izabel C. R. Vidotti, e Elisa S. Orth pela participação da banca de qualificação e pela grande contribuição que deram à tese.

Aos órgãos de fomento CNPq, CAPES, INCT-Nanocarbonos e Fundação Araucária pelo financiamento à pesquisa.

À Universidade Federal do Paraná - UFPR, ao Departamento de Química da UFPR, e ao Programa de Pós Graduação em Química da UFPR, bem como a todos os funcionários envolvidos, por contribuírem na minha formação e pela dedicação e trabalho árduo.

À CAPES pela bolsa de doutorado cedida e pela bolsa de doutorado-sanduíche para a Universidade de Bordeaux cedida durante o período de 05/2019 a 10/2019.

À Naiara Mariana Fiori Monteiro Sampaio pelo amor, carinho e paciência.

RESUMO

Dentre as inovações das últimas décadas que viabilizam a crescente demanda por novos materiais e dispositivos mais eficientes, destacam-se as tecnologias à base de nanomateriais de carbono, utilizados em aplicações que necessitam de condutividade elétrica, resistência mecânica e química, materiais leves, flexíveis e renováveis. A utilização desses nanomateriais geralmente é pautada no emprego de estruturas individualizadas e dispersas em meios líquidos, principalmente aplicações que demandam alta performance ou transparência, como filmes finos condutores e transparentes. Para qualquer aplicação é necessário conhecimento profundo acerca das propriedades dessas dispersões e das relações entre tais propriedades e as características dos dispositivos finais. O presente trabalho visa ampliar alguns conceitos de preparação e estabilização de dispersões de nanomateriais de carbono, e ampliar alguns conceitos de preparação de filmes finos em interfaces líquido-líquido, através da relação entre dispersante e/ou cargas elétricas nos materiais com estabilidade coloidal e através das relações entre as propriedades dessas dispersões e dos filmes finos formados em diferentes interface líquido-líquido, respectivamente. Foi demonstrado que alguns solventes puros, como clorofórmio, ou contendo impurezas, como tetraidrofurano (THF) com 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT), são capazes de dispersar nanotubos de carbono, formando dispersões liofóbicas que permanecem metaestáveis por estabilização eletrostática, decorrente da formação de cargas elétricas nos materiais durante a sonicação. Dispersões de nanotubos de carbono em THF contendo BHT podem ser utilizadas como precursoras de dispersões aquosas metaestáveis não passivadas e não funcionalizadas, formadas por nanotubos individualizados e estabilizados também por repulsão eletrostáticas. Cargas elétricas são geradas pela oxidação do BHT, que doa elétrons para os nanotubos durante a sonicação em THF, e esses elétrons são mantidos após a transferência para água. Dispersões orgânicas e a dispersão aquosa de nanotubos de carbono foram utilizadas na preparação de filmes finos em interfaces líquido-líquido utilizando-se o método interfacial. A dispersão aquosa metaestável de nanotubos sempre forma filmes finos com misturas líquidas de tensão interfacial maior que 20 mJ m^{-2} . Contudo, as dispersões orgânicas formam filmes apenas se o dispersante dos nanotubos for um líquido aromático e se a interface for aquosa. Foram preparadas dispersões aquosas de fulereno C_{60} e de grafeno, a partir dos respectivos compostos de intercalação com potássio metálico e das soluções desses compostos em THF. Tais dispersões aquosas também apresentam natureza liofóbica e são metaestáveis devido à repulsão eletrostática. Dois conceitos demonstrados anteriormente foram generalizados a partir dos experimentos com as dispersões de C_{60} e grafeno, (i) a natureza eletrônica das cargas elétricas que mantêm as dispersões estáveis, e (ii) a formação de filmes finos em interfaces líquido-líquido a partir de dispersões metaestáveis e com misturas de solventes de tensão interfacial maior que 20 mJ m^{-2} , independentemente da morfologia ou dimensionalidade do nanomaterial de carbono.

Palavras-chave: Nanomateriais de carbono. Dispersões aquosas. Espectroscopia Raman. Filmes finos. Interfaces líquido-líquido.

ABSTRACT

Among the innovations from last decades that enable the crescent demand for new materials and more efficient devices, carbon nanomaterials-based technologies stand out, and they have been used in application that demand electrical conductivity, mechanical and chemical resistance, and lightweight, flexible and renewable materials. Applications for these nanomaterials are based on individualized structures dispersed in liquid media, especially for transparent devices or high-performance ones, like conductive and transparent thin films. For any application is necessary deep knowledge about dispersions properties and the relations between such properties and the characteristics of the final devices. This work aims the establishment of new concepts concerning the preparation and stabilization of carbon nanomaterials dispersions, through the correlation between dispersants or electrical charges and colloidal stability, as well as the enlargement of concepts about the preparation of thin films in liquid-liquid interfaces, through the relations between dispersions properties and some characteristics of thin films prepared in different liquid-liquid interfaces. It was demonstrated that some pure solvents, as chloroform, or impure ones, like tetrahydrofuran (THF) containing 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT), are able to disperse carbon nanotubes, forming lyophobic dispersions that are metastable due to electrostatic stability, as a consequence of electrical charges formation on those materials during sonication. Carbon nanotubes dispersed in THF containing BHT can be used as precursors for aqueous and metastable dispersions without passivant agents or functionalization, that are formed by individualized nanotubes also stabilized by electrostatic repulsion. Electrical charges are produced by BHT oxidation, which donates electrons to nanotubes during sonication in THF, and those electrons are kept after water transfer. Organic and aqueous dispersions of carbon nanotubes were used to prepare thin films in liquid-liquid interfaces, using the interfacial method. Metastable aqueous dispersion always produces a thin film if the liquid mixtures have interfacial tension higher than 20 mJ m^{-2} . However, organic dispersions produce thin films only if the dispersant for nanotubes is an aromatic liquid and using aqueous interfaces. It was prepared aqueous dispersions of fullerene C_{60} and graphene, starting from the respective salts with metallic potassium e from them solutions in THF. Such aqueous dispersions have also lyophobic nature and are metastable due to electrostatic repulsion. Two concepts explored before were generalized from the experiments with the C_{60} and graphene dispersions, (i) the electronic nature of electrical charges the maintain these dispersions stable, and (ii) the formation of thin films in liquid-liquid interfaces from metastable dispersions mixed with solvents that produce liquid mixtures with interfacial tensions higher than 20 mJ m^{-2} , regardless the morphology or dimensionality of the carbon nanomaterial.

Keywords: Carbon nanomaterials. Aqueous dispersions. Raman spectroscopy. Thin films. Liquid-liquid interfaces.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA FOLHA DE GRAFENO (A) E DE OUTROS ALÓTROPOS DO CARBONO DERIVADOS DO GRAFENO: FULERENO (B), NANOTUBO DE CARBONO (C), E GRAFITE (D).....24

FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DE ALÓTROPOS DO CARBONO COM HIBRIDIZAÇÃO sp^2 : DIAGRAMA DE ORBITAIS MOLECULARES DO FULERENO C_{60} (A), ESTRUTURA DE BANDAS DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES SIMPLES E DE QUIRALIDADES (10,0) (B) E (5,5) (C), E ESTRUTURA DE BANDAS DO GRAFENO (D). A LINHA PONTILHADA INDICA O NÍVEL DE FERMI DOS MATERIAIS.....27

FIGURA 3 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA CRISTALINA DE COMPOSTOS DE INTERCALAÇÃO DE POTÁSSIO E GRAFITE EM DIFERENTES ESTÁGIOS DE INTERCALAÇÃO: ESTÁGIO 3 (KC_{36}), ESTÁGIO 2 (KC_{24}) E ESTÁGIO 1 (KC_8); OS ÁTOMOS DE CARBONO E POTÁSSIO SÃO REPRESENTADOS POR PONTOS PRETOS E ROXOS RESPECTIVAMENTE, E AS LETRAS A, B, C INDICAM OS EIXOS CRISTALOGRAFÍCOS.30

FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO DA PREPARAÇÃO DE KC_8 E DE SOLUÇÕES DE GRAFENETO, COM FORMAÇÃO DE FOLHAS DE GRAFENO NEGATIVAMENTE CARREGADAS E CONTRA-ÍONS POSITIVOS; ABAIXO DAS ESTRUTURAS HÁ UMA FOTOGRAFIA DE CADA MATERIAL OU SOLUÇÃO.....32

FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO DA DISPERSÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO OBTIDA POR SONICAÇÃO EM SOLVENTES, MOSTRANDO A SEPARAÇÃO DOS FEIXES DE NANOTUBOS E OBTENÇÃO DE NANOESTRUTURAS INDIVIDUALIZADAS COM MOLÉCULAS DE SOLVENTE NA SUPERFÍCIE DOS MATERIAIS.34

FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO DA PREPARAÇÃO DE DISPERSÃO AQUOSA NÃO PASSIVADA E NÃO FUNCIONALIZADA DE GRAFENO A PARTIR DE SOLUÇÃO DE GRAFENETO EM THF, REPRESENTANDO A ADIÇÃO DE ÁGUA À SOLUÇÃO SEGUIDA DA EVAPORAÇÃO DO SOLVENTE.....39

FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS INTERFACIAIS DE NANOMATERIAIS DE CARBONO E DEPOSIÇÃO EM SUBSTRATOS.

.....43

FIGURA 8 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO SÓLIDO MWCNT: ESPECTRO RAMAN (A) E CURVAS DE PERDA DE MASSA E DE CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA ABSOLUTA (B).....67

FIGURA 9 – FOTOGRAFIAS DA DISPERSÃO MWCNT-METANOL OBTIDAS 1 min (A) E 1 h (B) APÓS A SONICAÇÃO; FOTOGRAFIAS DA DISPERSÃO MWCNT-THF OBTIDAS 1 min (C) E 1 h (D) APÓS A SONICAÇÃO.69

FIGURA 10 – RESULTADOS DE EXPERIMENTO DE ELETROKINÉTICA COM A DISPERSÃO MWCNT-THF: (A) 1 min APÓS A SONICAÇÃO, (B) APÓS A APLICAÇÃO DE +10 mA DURANTE 1 h, (C) APÓS A APLICAÇÃO DE -10 mA DURANTE MAIS 1 h; RESULTADOS DE EXPERIMENTO DE ELETROKINÉTICA COM A DISPERSÃO MWCNT-CLOROFÓRMIO: (D) 1 min APÓS A SONICAÇÃO, (E) APÓS A APLICAÇÃO DE +10 mA DURANTE 1 h, (F) APÓS A APLICAÇÃO DE -10 mA DURANTE MAIS 1 h.....71

FIGURA 11 – FOTOGRAFIAS DE EXPERIMENTOS DE HOMOCOAGULAÇÃO CONDUZIDOS COM BROMETO DE TETRA-N-OCTIL-AMÔNIO E COM AS DISPERSÕES MWCNT-CLOROFÓRMIO (A) E MWCNT-THF (B); AS SOLUÇÕES DE ELETRÓLITO FORAM FEITAS NOS MESMOS SOLVENTES QUE AS DISPERSÕES, COM CONCENTRAÇÃO CRESCENTE DA ESQUERDA PARA DIREITA: SOLVENTE PURO, 1×10^{-5} , 1×10^{-4} , 1×10^{-3} , 1×10^{-2} , 1×10^{-1} mol L⁻¹.....73

FIGURA 12 – FOTOGRAFIAS DAS DISPERSÕES MWCNT-THF (THF), MWCNT-CLOROFÓRMIO (CHCl₃), MWCNT-ÉTER ETÍLICO (ÉTER) E MWCNT-ISOPROPANOL (IPA) ADQUIRIDAS EM DIFERENTES TEMPOS APÓS A SONICAÇÃO: (A) 1 DIA, (B) 7 DIAS, (C) 30 DIAS.79

FIGURA 13 – FOTOGRAFIA DA HETEROCOAGULAÇÃO CONDUZIDA COM AS DISPERSÕES MWCNT-CLOROFÓRMIO E MWCNT-THF: (A) MWCNT-CLOROFÓRMIO; (B) MWCNT-THF; (C) MISTURA DAS DISPERSÕES MWCNT-CLOROFÓRMIO E MWCNT-THF (1:1, VOLUME); (D) MWCNT-CLOROFÓRMIO COM SOLUÇÃO DE BTOA 1×10^{-4} mol L⁻¹ EM CLOROFÓRMIO; (E) MWCNT-THF COM SOLUÇÃO DE BTOA 1×10^{-4} mol L⁻¹ EM THF; (F) MISTURA DAS DISPERSÕES MWCNT-CLOROFÓRMIO E MWCNT-THF (1:1, VOLUME) COM SOLUÇÃO DE BTOA 1×10^{-4} mol L⁻¹ FEITA NA MISTURA DE SOLVENTES (1:1, VOLUME).80

FIGURA 14 – FOTOGRAFIA DA HETEROCOAGULAÇÃO CONDUZIDA COM AS DISPERSÕES MWCNT-CLOROFÓRMIO E MWCNT-NMP: (A) MWCNT-CLOROFÓRMIO; (B) MWCNT-NMP; (C) MISTURA DAS DISPERSÕES MWCNT-CLOROFÓRMIO E MWCNT-NMP (1:1, VOLUME); (D) MWCNT-CLOROFÓRMIO COM SOLUÇÃO DE BTOA 1×10^{-4} mol L⁻¹ EM CLOROFÓRMIO; (E) MWCNT-NMP COM SOLUÇÃO DE BTOA 1×10^{-4} mol L⁻¹ EM NMP; (F) MISTURA DAS DISPERSÕES MWCNT-CLOROFÓRMIO E MWCNT-NMP (1:1, VOLUME) COM SOLUÇÃO DE BTOA 1×10^{-4} mol L⁻¹ FEITA NA MISTURA DE SOLVENTES (1:1, VOLUME).82

FIGURA 15 – ESPECTROS RAMAN DAS DISPERSÕES MWCNT-CLOROFÓRMIO-R (A) E MWCNT-THF-R (B) COM OS RESPECTIVOS AJUSTES LORENTZIANOS; OS ESPECTROS DAS DISPERSÕES FORAM OBTIDOS APÓS A SUBTRAÇÃO ESPECTRAL DO RESPECTIVO SOLVENTE.....83

FIGURA 16 – FOTOGRAFIAS DAS DISPERSÕES CONCENTRADAS MWCNT-C-CLOROFÓRMIO-ND (A), MWCNT-C-CLOROFÓRMIO-D (B), MWCNT-C-THF-ND (C), MWCNT-C-THF-D (D).86

FIGURA 17 - CROMATOGRAMAS DE THF COMERCIAL SEM TRATAMENTO (A) E DE THF BIDESTILADO (B).87

FIGURA 18 – FOTOGRAFIAS DE MISTURAS PREPARADAS COM MWCNT E THF PURIFICADO (A), E SOLUÇÕES DE FENOL (B), BHT (C) E HIDROQUINONA (D) EM THF PURIFICADO.....88

FIGURA 19 – CROMATOGRAMAS DAS AMOSTRAS MWCNT-THF/BHT-H₂O E THF/BHT-H₂O (A); REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO E DIMERIZAÇÃO DO BHT (B).89

FIGURA 20 – ESPECTROS DE MASSAS DE 2,6-DI-TERC-BUTIL-4-METILFENOL (BHT) (A), E 1,2-BIS-(3,5-DI-TERC-BUTIL-4-HIDROXIFENIL)-ETANO (DÍMERO DE BHT) (B), COM AS RESPECTIVAS ATRIBUIÇÕES DOS PRINCIPAIS SINAIS E COM REPRESENTAÇÕES ESTRUTURAIS DE CADA MOLÉCULA INSERIDA NOS RESPECTIVOS GRÁFICOS.....91

FIGURA 21 – FOTOGRAFIAS DE MISTURAS PREPARADAS COM MWCNT E SOLUÇÃO $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ DE BHT EM ÉTER ETÍLICO (A), ACETONITRILA (B), TOLUENO (C), ETANOL (D) E ACETONA (E).93

FIGURA 22 – FOTOGRAFIAS DAS DISPERSÕES AQUOSAS MWCNT-H₂O (A), SWCNT-A-H₂O (B) E SWCNT-H-H₂O (C) POSICIONADAS À DIREITA DE FRASCOS CONTENDO ÁGUA DEIONIZADA E IRRADIADAS POR LASER VERDE.....96

FIGURA 23 – FOTOGRAFIAS DE DISPERSÕES ORGÂNICAS DE MWCNT PREPARADAS COM 0,5 mg DE SÓLIDO E SOLUÇÃO DE BHT EM THF PURIFICADO EM CONCENTRAÇÕES IGUAIS A 1×10^{-3} , 1×10^{-2} E $1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ DA ESQUERDA PARA A DIREITA (A); DISPERSÕES AQUOSAS PREPARADAS A PARTIR DE DISPERSÕES ORGÂNICAS DE MWCNT COM BHT EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES: 1×10^{-3} (B), 1×10^{-2} (C) E $1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ (D).98

FIGURA 24 – ESPECTROS UV-VIS DA DISPERSÃO MWCNT-H₂O, DA AMOSTRA BHT-H₂O-B PREPARADA SEM NANOTUBOS E DA ÁGUA (A); ESPECTROS DE UV-VIS DAS DISPERSÕES SWCNT-A-H₂O E SWCNT-H-H₂O, COM DETALHES NAS REGIÕES ESPECTRAIS DE ABSORÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO METÁLICOS E SEMICONDUTORES (B).99

FIGURA 25 – ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA DAS DISPERSÕES SWCNT-A-H₂O E SWCNT-H-H₂O ADQUIRIDOS COM COMPRIMENTO DE ONDA DE EXCITAÇÃO IGUAIS A 582 E 457 nm RESPECTIVAMENTE.100

FIGURA 26 – ESPECTROS RAMAN DO SÓLIDO MWCNT (A) E DA DISPERSÃO MWCNT-H₂O APÓS A SUBTRAÇÃO ESPECTRAL (B), COM OS RESPECTIVOS AJUSTES LORENTZIANOS.102

FIGURA 27 – ESPECTROS RAMAN DO SÓLIDO SWCNT-A E DA DISPERSÃO SWCNT-A-H₂O APÓS A SUBTRAÇÃO ESPECTRAL DO ESPECTRO DA ÁGUA OBTIDOS COM LASER VERMELHO (A) E LASER VERDE (B); ESPECTROS RAMAN DO SÓLIDO SWCNT-H E DA DISPERSÃO SWCNT-H-H₂O APÓS A SUBTRAÇÃO ESPECTRAL DO ESPECTRO DA ÁGUA OBTIDOS COM LASER VERMELHO (C) E LASER VERDE (D);103

FIGURA 28 – FOTOGRAFIA DE EXPERIMENTO DE HOMOCOAGULAÇÃO DE MWCNT-H₂O COM SOLUÇÕES DE CLORETO DE SÓDIO, COM CONCENTRAÇÃO CRESCENTE DA ESQUERDA PARA DIREITA: SOLVENTE PURO, 1×10^{-5} , 1×10^{-4} , 1×10^{-3} , 1×10^{-2} , 1×10^{-1} mol L⁻¹106

FIGURA 29 – RESULTADO DE DLS DA DISPERSÃO MWCNT-H₂O MOSTRANDO NÚMERO DE PARTÍCULAS EM FUNÇÃO DO TAMANHO (A); GRÁFICO DE ENERGIA DE INTERAÇÃO (U) EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA ENTRE PARTÍCULAS (D) DE ACORDO COM A TEORIA DLVO, COM AS INTERAÇÕES TOTAL (U_T), ATRATIVA (U_A) E REPULSIVA (U_R) PARA A DISPERSÃO AQUOSA MWCNT-H₂O (B).....107

FIGURA 30 – FOTOGRAFIAS DAS MISTURAS FORMADAS POR MWCNT-H₂O E TOLUENO (A), HEXANO (B), ÉTER ETÍLICO (C), OU ANILINA (D) DENTRO DE BALÃO DE FUNDO REDONDO APÓS 24 h DE AGITAÇÃO A 2500 rpm.111

FIGURA 31 – FOTOGRAFIAS DE FILMES FINOS DEPOSITADOS SOBRE VIDRO: MWCNT-H₂O/TOLUENO (A), MWCNT-H₂O/HEXANO (B), MWCNT-H₂O/CICLOEXANO (C), MWCNT-H₂O/BENZENO (D), MWCNT-H₂O/HEXADECANO (E), E MWCNT-H₂O/ISOOCTANO (F).113

FIGURA 32 – ESPECTROS DE UV-VIS DOS FILMES FINOS PREPARADOS COM DISPERSÃO AQUOSA MWCNT-H₂O E DEPOSITADOS SOBRE VIDRO.115

FIGURA 33 – IMAGENS DE SEM DO FILME FINO MWCNT-H₂O/TOLUENO DEPOSITADO SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO E OBTIDAS COM MAGNIFICAÇÃO DE 25 (A) E 100 MIL (B) VEZES.116

FIGURA 34 – FOTOGRAFIAS DE MISTURAS FORMADAS POR MWCNT-TOLUENO (A), MWCNT-HEXANO (B), MWCNT-ÉTER ETÍLICO (C), OU MWCNT-ANILINA (D) E ÁGUA DENTRO DE BALÃO DE FUNDO REDONDO APÓS 24 h DE AGITAÇÃO A 2500 rpm.	118
FIGURA 35 – FOTOGRAFIAS DAS MISTURAS MWCNT-TOLUENO/H ₂ O (A), MWCNT-HEXANO/H ₂ O (B), MWCNT-CICLOEXANO/H ₂ O (C), MWCNT-BENZENO/H ₂ O (D), MWCNT-HEXADECANO/H ₂ O (E), E MWCNT-ISOOCTANO/H ₂ O (F) DEPOSITADAS SOBRE SUBSTRATOS DE VIDRO.	119
FIGURA 36 – IMAGENS DE SEM DE FILME FINO MWCNT-TOLUENO/H ₂ O (A) E DE MISTURA MWCNT-HEXANO/H ₂ O (B) DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATOS DE SILÍCIO.....	120
FIGURA 37 – ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA EM FUNÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA PARA AMOSTRAS PREPARADAS COM DISPERSÕES ORGÂNICAS DE MWCNT E INTERFACES AQUOSAS E DEPOSITADAS SOBRE SUBSTRATOS DE VIDRO.....	121
FIGURA 38 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO COMPOSTO KC ₆₀ SINTETIZADO (A); ESPECTROS RAMAN DE FULERENO C ₆₀ E DO COMPOSTO KC ₆₀ SINTETIZADO (B).	125
FIGURA 39 – FOTOGRAFIA DE AMOSTRAS DILUÍDAS KC ₆₀ -THF (VERMELHO, ESQUERDA) E KC ₆₀ -THF-OXI (MARROM, DIREITA) (A); FOTOGRAFIA DE KC ₆₀ -THF-OXI (ESQUERDA) E KC ₆₀ -THF (DIREITA) IRRADIADAS POR LASER VERDE (B); FOTOGRAFIA DE EXPERIMENTO DE ELETROQUÍMICA ANTES (C) E APÓS 15 min (D) DE APLICAÇÃO DE 100 V (NOMINAL), DESTACANDO A POLARIDADE DE CADA ELETRODO DE PLATINA E O MATERIAL DEPOSITADO NO ELETRODO POSITIVO.	126
FIGURA 40 – FOTOGRAFIA DE DISPERSÕES AQUOSAS KC ₆₀ -H ₂ O COM PROPORÇÕES 1:8, 1:4, 1:2 E 1:1 CONFORME INDICADO ABAIXO (A); FOTOGRAFIA DE FRASCO CONTENDO ÁGUA DEIONIZADA (ESQUERDA) E DISPERSÃO AQUOSA KC ₆₀ -H ₂ O-1:2 (DIREITA) IRRADIADAS COM LASER VERDE (B).	128

FIGURA 41 – ESPECTROS DE UV-VIS-NIR DE KC_{60} -THF E KC_{60} -THF-OXI (A); ESPECTROS DE UV-VIS DE DISPERSÕES AQUOSAS KC_{60} -H₂O COM AS PROPORÇÕES INDICADAS NO ESPECTRO (B).....130

FIGURA 42 – ESPECTROS RAMAN DO RESÍDUO SECO DE KC_{60} -THF-OXI E DE C_{60} (A); FOTOGRAFIA INSERIDA NO GRÁFICO REFERENTE AO RESÍDUO SECO DE KC_{60} -THF-OXI REDISPERSO EM ÁGUA (ESQUERDA) E EM TOLUENO (DIREITA); ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DE C_{60} E DE RESÍDUO SECO DE KC_{60} -THF-OXI (B).....132

FIGURA 43 – GRÁFICO DE ENERGIA DE INTERAÇÃO TOTAL (U_T) EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA ENTRE PARTÍCULAS ESFÉRICAS PARA AS DISPERSÕES AQUOSAS KC_{60} -H₂O DE ACORDO COM A TEORIA DLVO.....134

FIGURA 44 – ESPECTROS DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA PARA AMOSTRAS CONCENTRADAS KC_{60} -THF (A), KC_{60} -THF-OXI (B), E KC_{60} -H₂O (C); FOTOGRAFIA DE EXPERIMENTO CONDUZIDO PELA ADIÇÃO DE SOLUÇÃO NÃO OXIDADA KC_{60} -THF EM ÁGUA DEGASADA (ESQUERDA) E POSTERIOR PURGA DE AR SINTÉTICO (DIREITA) (D).135

FIGURA 45 – ESPECTRO DE UV-VIS-NIR DE FILME FINO INTERFACIAL PREPARADO COM DISPERSÃO KC_{60} -H₂O-1:4 E TOLUENO DEPOSITADO SOBRE VIDRO E ESPECTRO DO SUBSTRATO DE VIDRO (A); INSERIDA NO GRÁFICO, FOTOGRAFIA DO FILME FINO (DIREITA) AO LADO DE SUBSTRATO DE VIDRO (ESQUERDA); IMAGEM ÓTICA OBTIDA EM MICROSCÓPIO DE AFM DO FILME FINO DE C_{60} DEPOSITADO SOBRE SILÍCIO (B); IMAGEM DE AFM NO MODO TOPOGRAFIA DO FILME FINO DE C_{60} (C).....139

FIGURA 46 – ESPECTRO DE UV-VIS DA DISPERSÃO GRAFENO-H₂O (A); INSERIDA NO GRÁFICO, FOTOGRAFIA DA DISPERSÃO GRAFENO-H₂O (DIREITA) AO LADO DE UM FRASCO CONTENDO ÁGUA DEIONIZADA (ESQUERDA) E IRRADIADA COM LASER VERDE; ESPECTRO RAMAN DA DISPERSÃO GRAFENO-H₂O APÓS A SUBTRAÇÃO DO ESPECTRO DA ÁGUA (B).142

FIGURA 47 – FOTOGRAFIA DE SUBSTRATO DE VIDRO (CIMA) E DE FILME FINO INTERFACIAL GRAFENO-H₂O/TOLUENO (BAIXO) (A); FOTOGRAFIA DA MISTURA GRAFENO-H₂O/ÉTER ETÍLICO DENTRO DE BALÃO DE FUNDO REDONDO (B).144

FIGURA 48 – IMAGENS DE SEM DE FILME FINO GRAFENO-H ₂ O/TOLUENO DEPOSITADO SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO E OBTIDAS COM MAGNIFICAÇÃO DE 35 (A) E 50 MIL (B) VEZES.	145
---	-----

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – SOLVENTES EMPREGADOS NA DISPERSÃO DE MWCNT COM AS RESPECTIVAS TENSÕES SUPERFICIAIS (γ), VISCOSIDADES (η), CONSTANTES DIELÉTRICAS (ϵ), NÚMERO DOADOR (ND) E NÚMERO ACCEPTOR (NA) DE GUTMANN.	50
TABELA 2 – VOLUMES DE DISPERSÃO DE MWCNT, DE SOLVENTE E DE SOLUÇÃO DE BTOA EMPREGADOS NOS EXPERIMENTOS DE HETEROCOAGULAÇÃO.	51
TABELA 3 – MISTURAS LÍQUIDAS BIFÁSICAS TESTADAS NA PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS INTERFACIAIS A PARTIR DE DISPERSÕES ORGÂNICAS DE MWCNT.	57
TABELA 4 – MISTURAS LÍQUIDAS BIFÁSICAS TESTADAS NA PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS INTERFACIAIS DE MWCNT-H ₂ O COM OS RESPECTIVOS VALORES DE TENSÃO INTERFACIAL (γ_{AB}) OBTIDOS DA LITERATURA ^[113–115]	58
TABELA 5 – VALORES DE CCC E DE POTENCIAIS ELÉTRICOS NA CAMADA DE STERN PARA AS DISPERSÕES ORGÂNICAS DE MWCNT MAIS ESTÁVEIS.	77
TABELA 6 – VALORES DE RESISTÊNCIA DE FOLHA E DE TRANSMITÂNCIA EM 550 nm PARA FILMES FINOS OU MISTURAS PREPARADAS COM DISPERSÕES ORGÂNICAS OU DISPERSÃO AQUOSA DE MWCNT.	114
TABELA 7 – VALORES DE CONCENTRAÇÃO, DIÂMETROS MÉDIOS E POTENCIAIS ZETA DE DISPERSÕES AQUOSAS KC ₆₀ -H ₂ O.	128

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

a	Raio de partícula
A	Constante de Hamaker
BHT	2,6-di-terc-butil-4-metilfenol
BTOA	Brometo de tetra-n-octil amônio
C ₆₀	Fulereo C ₆₀
CCC	Concentração crítica de coagulação
cos θ_{AB}	Cosseno do ângulo entre os líquidos A e B
CVD	Deposição química de vapor
D	Distância entre partículas
d	Diferencial (derivada)
D _H	Diâmetro hidrodinâmico
DLVO	Deryagin-Landau-Verwey-Overbeek
DMF	N,N'-dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
e	Carga elementar ($1,602 \times 10^{-19}$ C)
exp	Exponencial natural
g	Fator g de Landé
GQM	Grupo de Química de Materiais
ITO	Óxido de estanho e índio
k _B	Constante de Boltzmann ($1,381 \times 10^{-23}$ J K ⁻¹)
L/L	Líquido-líquido
MWCNT	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
N _a	Número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$ mol ⁻¹)
NA	Número aceptor de Gutmann
ND	Número doador de Gutmann
NMP	1-metil-2-pirrolidona (N-metil-2-pirrolidona)
SWCNT	Nanotubos de carbono de paredes simples
T	Temperatura absoluta
tanh	Tangente hiperbólica
THF	Tetraidrofurano
z	Carga do íon
γ_{AB}	Tensão interfacial entre dois líquidos

δ	Parâmetro de solubilidade
δ_D	Parâmetro de Hansen de interação dispersiva
δ_H	Parâmetro de Hansen de ligação de hidrogênio
δ_P	Parâmetro de Hansen de interação polar
ΔH_{pp}	Largura de sinal em espectros de EPR
ϵ	Permissividade elétrica relativa
ϵ_0	Permissividade elétrica do vácuo ($8,854 \times 10^{-12} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^{-1}$)
ζ	Potencial zeta
κ	Inverso do comprimento de Debye
ψ_δ	Potencial elétrico na camada de Stern
$\Omega \square^{-1}$	Resistência elétrica de folha, ohm por quadrado

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	24
1.1 CARBONO E SEUS ALÓTROPOS	24
1.2 COMPOSTOS DE CARBONO INTERCALADOS COM POTÁSSIO E SOLUÇÕES DESSSES COMPOSTOS	29
1.3 DISPERSÕES DE NANOMATERIAIS DE CARBONO EM MEIOS LÍQUIDOS.....	33
1.4 DISPERSÕES AQUOSAS DE NANOMATERIAIS DE CARBONO NÃO- FUNCIONALIZADOS E SEM PASSIVANTES.....	37
1.5 FILMES FINOS TRANSPARENTES E CONDUTORES DE NANOTUBOS DE CARBONO.....	40
1.6 FILMES FINOS DE NANOMATERIAIS DE CARBONO OBTIDOS EM INTERFACE LÍQUIDO-LÍQUIDO	43
2 OBJETIVOS	47
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	48
3.1 MATERIAIS.....	48
3.2 DISPERSÕES DE NANOTUBOS DE CARBONOS DE PAREDES MÚLTIPLAS EM SOLVENTES ORGÂNICOS.....	49
3.3 HOMOCOAGULAÇÃO DE DISPERSÕES ORGÂNICAS DE MWCNT PARA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO CRÍTICA DE COAGULAÇÃO (CCC)	50
3.4 HETEROCOAGULAÇÃO COM DISPERSÕES ORGÂNICAS DE MWCNT	51
3.5 PURIFICAÇÃO DE SOLVENTES POR DESTILAÇÃO E DISPERSÃO DE MWCNT	51
3.6 DISPERSÕES DE MWCNT EM THF DESTILADO OU SOLUÇÃO DE FENÓIS....	52
3.7 DISPERSÕES DE MWCNT EM SOLUÇÕES DE BHT.....	52
3.8 PREPARAÇÃO DE DISPERSÕES AQUOSAS DE NANOTUBOS DE CARBONO SEM ADIÇÃO DE PASSIVANTES E SEM MODIFICAÇÕES SUPERFICIAIS E EXPERIMENTO DE HOMOCOAGULAÇÃO	53
3.9 DETECÇÃO DE PRODUTOS DE OXIDAÇÃO DE BHT POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (GC-MS).....	54
3.10 DISPERSÕES CONCENTRADAS DE MWCNT PARA ESPECTROSCOPIA RAMAN <i>IN SITU</i>	54
3.11 ESPECTROSCOPIA RAMAN <i>IN SITU</i> DE DISPERSÕES DE NANOTUBOS DE CARBONO.....	55
3.12 PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS INTERFACIAIS EM DIFERENTES INTERFACES LÍQUIDO-LÍQUIDO A PARTIR DE DISPERSÕES ORGÂNICAS DE MWCNT.....	56

3.13	PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS INTERFACIAIS EM DIFERENTES INTERFACES LÍQUIDO-LÍQUIDO A PARTIR DA DISPERSÃO MWCNT-H ₂ O	57
3.14	PREPARAÇÃO DE SAL DE FULERENO C ₆₀ COM POTÁSSIO METÁLICO E DISSOLUÇÃO EM THF	58
3.15	PREPARAÇÃO DE DISPERSÕES AQUOSAS DE FULERENO A PARTIR DE DISPERSÕES DE FULERENETO	59
3.16	PREPARAÇÃO DE COMPOSTO DE INTERCALAÇÃO DE GRAFITE COM POTÁSSIO METÁLICO E DISSOLUÇÃO EM THF	59
3.17	PREPARAÇÃO DE DISPERSÕES AQUOSAS DE GRAFENO A PARTIR DA SOLUÇÃO DE GRAFENETO	60
3.18	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DISPERSÕES AQUOSAS DE FULERENO C ₆₀ E DE GRAFENO PREPARADAS A PARTIR DOS COMPOSTOS DE INTERCALAÇÃO COM POTÁSSIO	61
3.19	PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE FULERENOS C ₆₀ PARA RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (NMR) E PARA RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (EPR)	61
3.20	PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS INTERFACIAIS A PARTIR DE DISPERSÕES AQUOSAS DE FULERENO C ₆₀ E GRAFENO	62
3.21	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE MWCNT E DE SWCNT (GQM E DQ-UFPR)	62
3.22	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE GRAFENO E DE FULERENO C ₆₀ (NTG E CRPP-UNIVERSIDADE DE BORDEAUX)	65
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1	EFEITOS DO SOLVENTE E DE IMPUREZAS NA ESTABILIDADE COLOIDAL DE DISPERSÕES ORGÂNICAS DE MWCNT	67
4.2	DISPERSÕES AQUOSAS DE NANOTUBOS DE CARBONO A PARTIR DA DISPERSÃO DOS MATERIAIS EM SOLUÇÃO DE BHT EM THF	95
4.3	EFEITOS DE SOLVENTES NA AUTO-ORGANIZAÇÃO DE MWCNT COMO FILMES FINOS EM INTERFACES LÍQUIDO-LÍQUIDO	110
4.4	EFEITO DE CARGAS REMANESCENTES NA ESTABILIDADE COLOIDAL E AUTO-ORGANIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS DE CARBONO EM INTERFACES LÍQUIDO-LÍQUIDO	123
4.4.1	CARGAS REMANESCENTES EM DISPERSÕES AQUOSAS DE FULERENO C ₆₀	124
4.4.2	AUTO-ORGANIZAÇÃO DE DISPERSÃO AQUOSA DE GRAFENO EM INTERFACES LÍQUIDO-LÍQUIDO	141

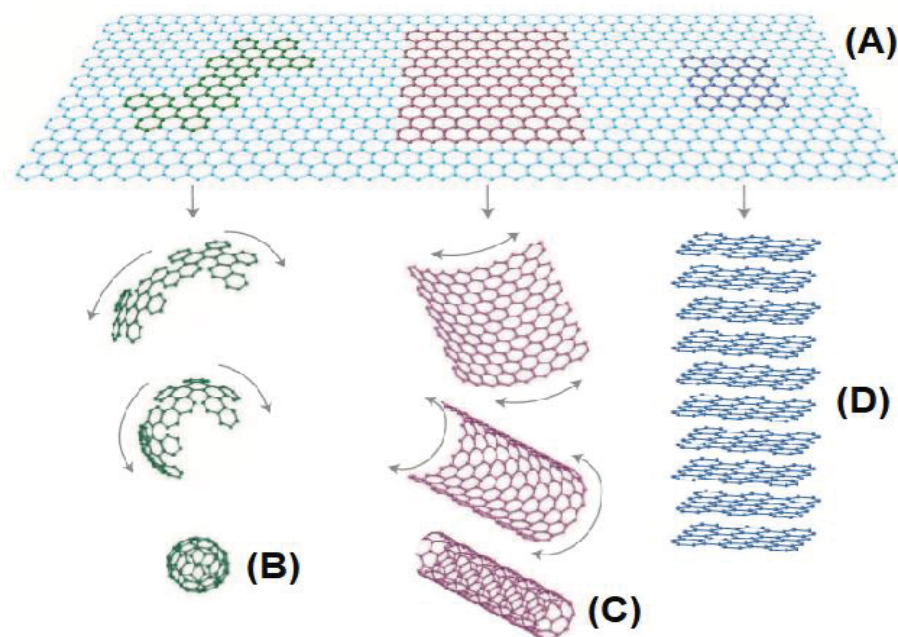
5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	147
REFERÊNCIAS	149
ANEXO 1	164
ANEXO 2	165
ANEXO 3	168

1 INTRODUÇÃO

1.1 CARBONO E SEUS ALÓTROPOS

Do ponto de vista estrutural e eletrônico, o grafeno pode ser considerado como o bloco construtor de algumas outras formas alotrópicas do carbono, por exemplo o grafite, os nanotubos de carbono e os fulerenos^[1–3]. A Figura 1 mostra uma representação esquemática do grafeno (A), fulereno (B), nanotubo de carbono (C) e do grafite (D) e ilustra essa construção teórica de outras estruturas de carbono a partir do grafeno.

FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA FOLHA DE GRAFENO (A) E DE OUTROS ALÓTROPOS DO CARBONO DERIVADOS DO GRAFENO: FULERENO (B), NANOTUBO DE CARBONO (C), E GRAFITE (D).



FONTE: Adaptado de Geim e Novoselov (2007)^[3].

Há pelo menos seis alótropos de carbono além dos alótropos sintéticos, entre eles a forma α -grafite é a mais estável termodinamicamente nas condições de pressão e temperatura ambientais^[4]. Essa forma alotrópica está ilustrada na Figura 1 (D) e é formada pelo empilhamento de folhas de grafeno. As camadas de grafeno representadas na Figura 1 (A) são compostas por uma rede cristalina hexagonal e planar de átomos de carbono com hibridização sp^2 , que formam três ligações σ no plano e uma ligação π perpendicular ao plano da folha, sendo que

tais estruturas apresentam ligações simples e duplas conjugadas, o que confere expressiva condutividade elétrica.

Como os átomos de carbono formam quatro ligações covalentes na folha de grafeno, as camadas de grafeno que formam o grafite são unidas umas às outras por interações de van der Waals, simplesmente pelo empilhamento de folhas de grafeno em um arranjo do tipo ABAB^[1,2,4], o que torna o grafite um sólido mole e de fácil desgaste mecânico, por isso é amplamente usado em superfície mais duras como o papel no processo de escrita com grafite, ou utilizado como lubrificante sólido^[4].

As camadas de grafeno também podem ser obtidas isoladamente por processos de crescimento a partir de precursores moleculares ou por processos de desgaste mecânico e/ou químico do grafite. O grande interesse em grafeno decorre de suas propriedades únicas, como a estrutura de bandas com dispersão linear de energia, com comportamento de um semicondutor de *band gap* igual a 0, com a banda de valência tocando a banda de condução em apenas um ponto e originando o chamado cone de Dirac. Além disso, os portadores de carga do grafeno são elétrons e buracos em concentração numérica igual, e esses portadores se comportam como partículas relativísticas e sem massa^[3,5].

Outros alótropos do carbono que formam uma grande classe de materiais, que estão representados genericamente na Figura 1 (C), são os nanotubos de carbono. Esses sólidos podem ser representados como folhas de grafeno enroladas em formato de tubos cilíndricos ocos, que podem apresentar as extremidades abertas ou fechadas, diâmetros variados de alguns nanômetros e comprimentos de micrômetros até alguns milímetros^[2].

Os nanotubos de carbono são divididos em duas classes: (i) os de parede simples (SWCNT) são formados por uma única folha de grafeno enrolada com diâmetros variado entre 0,7 e 10,0 nm, mas em sua maioria menores que 2 nm, e (ii) os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) são formados por vários tubos concêntricos separados por uma distância de 3,4 Å (no grafite esse valor é de 3,354 Å)^[4], e apresentam diâmetros de até 100 nm, dependendo do número de paredes e do diâmetro do tubo mais interno.

Nanotubos de carbono são considerados nanomateriais unidimensionais porque apresentam confinamento quântico em duas dimensões, o que restringe o movimento dos elétrons de condução na direção longitudinal e origina picos com

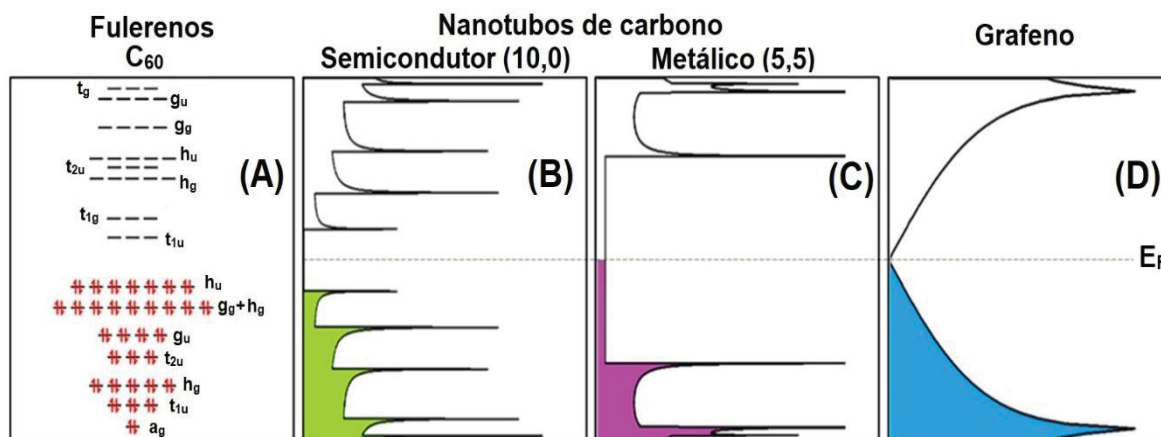
alta densidade de estados eletrônicos, chamados de singularidades de van Hove^[2,6]. A curvatura das folhas de grafeno, que formam as paredes dos nanotubos dificulta o alinhamento dos orbitais p, o que provoca mudanças nas propriedades eletrônicas dos nanotubos, de forma que o comportamento semicondutor bidimensional de *band gap* igual a 0 do grafeno^[3,5] muda para comportamento metálico ou semicondutor com *band gap* diferente de zero nos nanotubos de carbono de paredes simples, e o comportamento eletrônico dos nanotubos depende do ângulo de curvatura da folha de grafeno que forma a parede dos nanotubos^[2,7,8].

Nos nanotubos de paredes múltiplas, a quiralidade de cada folha é aleatória e sempre há pelo menos um tubo de comportamento metálico entre os demais, que interfere na estrutura eletrônica e predomina no comportamento elétrico, que juntamente com a sobreposição das bandas π , semelhante ao que ocorre no grafite, confere comportamento metálico (ou semi-metálico) a esses materiais.

Outros alótropos nanométricos do carbono, mostrados também de forma genética na Figura 1 (B), são os fulerenos, que consistem em nanoestruturas fechadas no formato de gaiolas igualmente formadas por carbonos sp^2 , distribuídos em pentágonos, hexágonos ou heptágonos, e com formatos de esferas, elipsoides ou icosaedros^[1]. Os fulerenos são alótropos moleculares do carbono e apresentam reatividade e características de moléculas, como a solubilidade e formação de soluções verdadeiras em alguns solventes. O representante mais comum da classe de materiais denominada fulerenos é o C_{60} , chamado de Buckminsterfulereno, composto por 60 átomos de carbono distribuídos em 20 hexágonos e 12 pentágonos, os quais são ligados uns aos outros em uma estrutura fechada com formato de esfera e com diâmetro de van der Waals de 1 nm aproximadamente^[1,4].

Apesar da semelhança estrutural, os nanomateriais de carbono apresentam estruturas eletrônicas expressivamente distintas, que proporcionam diferentes propriedades físicas, como condutividade elétrica e resistência mecânica, e químicas, como reatividade e solubilidade. A Figura 2 mostra uma representação esquemática da estrutura eletrônica do fulereno C_{60} (A), de dois nanotubos de carbono de paredes simples com quiralidades diferentes e comportamento semicondutor (B) e metálico (C), e da estrutura eletrônica do grafeno (D), com sua dispersão linear de energia próximo ao nível de Fermi.

FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DE ALÓTROPOS DO CARBONO COM HIBRIDIZAÇÃO sp^2 : DIAGRAMA DE ORBITAIS MOLECULARES DO FULERENO C_{60} (A), ESTRUTURA DE BANDAS DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES SIMPLES E DE QUIRALIDADES (10,0) (B) E (5,5) (C), E ESTRUTURA DE BANDAS DO GRAFENO (D). A LINHA PONTILHADA INDICA O NÍVEL DE FERMI DOS MATERIAIS.



FONTE: Adaptado de Clancy e colaboradores (2018)^[9].

Como mostra a representação da Figura 2 (A), os fulerenos possuem orbitais moleculares e níveis de energia discretos^[10,11], o que lhes proporciona comportamento molecular ao invés de sólido como os outros alótropos do carbono. Esse comportamento molecular é evidenciado pela reatividade do C_{60} , semelhante a de moléculas orgânicas apolares, e pela solubilidade em solventes orgânicos pouco polares^[12], como tolueno, benzeno, dissulfeto de carbono, e derivados de naftaleno^[12–14]. Em contraste, fulerenos são menos solúveis em solventes clorados ou solventes polares como tetraidrofurano (THF), dimetil sulfoxido (DMSO), e quase insolúveis em metanol e água, devido ao caráter hidrofóbico.

A Figura 2 também mostra duas representações de estruturas eletrônicas de nanotubos de carbono distintos, uma delas refere-se ao nanotubo de quiralidade (10,0) que é semicondutor (B), e a outra refere-se ao nanotubo de quiralidade (5,5), que apresenta comportamento metálico (C). Como mencionado, nanotubos de carbono em geral apresentam picos de densidade de estados eletrônicos, que são as singularidades de van Hove, decorrentes da estrutura unidimensional dos materiais. Contudo, dependendo da quiralidade do nanotubo, ou seja, dependendo do ângulo formado pela folha de grafeno enrolada que compõe a parede do nanotubo, esse material pode apresentar comportamento semicondutor, com *band gap* diferente de 0, ou metálico com a banda de valência em contato com a banda

de condução (contínuo) como mostram as imagens da Figura 2 (B) e (C), respectivamente.

A estrutura de banda do grafeno apresentada na Figura 2 (D) mostra a dispersão linear de energia próximo ao nível de Fermi do material, que é uma das propriedades distintas do grafeno em relação aos outros alótropos do carbono. Como mencionado, as bandas de valência e de condução de encontram em um único ponto (pontos K e K' da zona de Brillouin; equivalentes) e os níveis de energia formam um contínuo, semelhante à estrutura eletrônica de metais ou de nanotubos metálicos, apesar da semicondutividade característica do material.

De modo geral, as propriedades diferenciadas dos alótropos nanométricos do carbono, que os tornam interessantes para diversas aplicações ou estudos teóricos, são decorrentes das estruturas individuais e não dos sólidos estendidos (*bulk*) propriamente ditos, porque essas propriedades são geradas pela estrutura eletrônica de cada unidade que constitui o material *bulk* majoritariamente. Além disso, quando no estado sólido, os materiais formam cristais que são frágeis mecanicamente, porque as nanoestruturas individuais que formam os cristais estão unidas por interações de van der Waals.

Desse modo, desde a descoberta dos fulerenos até os dias atuais, pesquisadores buscam meios eficientes de separar e individualizar as nanoestruturas que formam os sólidos derivados do grafeno, como por exemplo, procedimentos eficientes e de baixo custo para obter grafeno a partir de grafite, bem como para obter nanoestruturas individuais de nanotubos de carbono ou de fulerenos. Esses últimos são separados facilmente, porque as interações de van der Waals, que contribuem para a formação dos cristais, apresentam baixos valores de coesão, os quais são menores que os respectivos valores para nanotubos e grafeno no grafite. Além disso, fulerenos são solúveis como mencionado, produzindo assim soluções moleculares em diversos solventes orgânicos após o contato.

Apesar de formarem sólidos frágeis mecanicamente, cujas unidades estão ligadas por forças de van der Waals, os nanotubos de carbono e o grafite não são solúveis em solventes orgânicos. Essas classes de materiais são sólidos e não se dividem em unidades individuais após o contato com solventes, devido à relativa intensidade das forças de van der Waals, principalmente em nanotubos de paredes

simples com poucos defeitos estruturais e em grafite, que apresentam altos valores de energia coesiva no sólido *bulk*.

Existem algumas rotas eficientes para originar nanoestruturas de carbono individualizadas a partir dos respectivos sólidos. Uma delas é a preparação de compostos de intercalação de grafite^[1,9,15] ou de sais nanotubos de carbono^[9,16,17], seguida de dissolução em solventes apropriados^[9,18], que resulta em soluções com nanoestruturas de carbono com cargas elétricas distribuídas pelo material e com comportamento de polieletrólitos. Outra forma de individualizar as estruturas de carbono é a dispersão dos materiais em meios líquidos por tratamentos de ultrassom. As duas rotas têm sido amplamente estudadas e desenvolvidas ao longo dos últimos anos, ambas são eficientes na obtenção de grafeno a partir do grafite ou de nanotubos individualizados a partir dos respectivos sólidos e serão detalhadas a seguir separadamente.

1.2 COMPOSTOS DE CARBONO INTERCALADOS COM POTÁSSIO E SOLUÇÕES DESSES COMPOSTOS

As camadas de grafeno estão unidas por ligações não covalentes no grafite e estão separadas por uma distância igual a 3,354 Å (metade do parâmetro *c* da cela unitária do grafite). Essa distância e a relativa 'fraca' interação entre as camadas, em relação a ligações covalentes, são suficientes para permitir que átomos, moléculas, ou íons sejam acomodados entre essas camadas, originando assim uma extensa classe de compostos denominada por compostos de intercalação^[1,4]. Nos outros alótropos do carbono, os intercalantes são alocados entre as unidades de fulerenos ou entre os nanotubos de carbono.

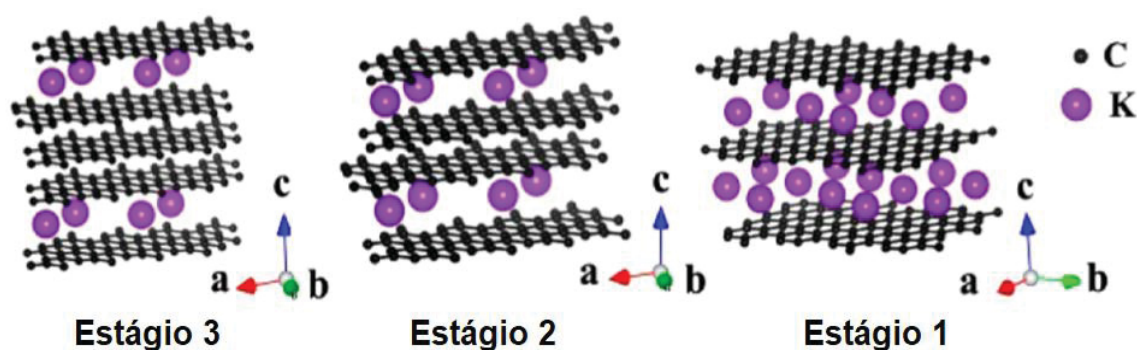
Dentre os compostos de intercalação, alguns interessantes para diversas aplicações são os compostos com caráter iônico, que são formados por reações químicas entre um material de carbono e um ácido ou base de Lewis^[4], ou pela aplicação de potenciais elétricos, negativos ou positivos, nesses materiais em contato com soluções^[9]. Ácidos de Lewis, como haletos anidros de metais de transição, compostos inter-halogenados e compostos de gases nobres^[4], ou ainda a aplicação de potenciais elétricos positivos^[9], retiram densidade eletrônica do material e produzem compostos cujas espécies de carbono apresentam densidade de carga positiva. Por outro lado, espécies doadoras de densidade eletrônica como

metais alcalinos^[4], ou a aplicação de potenciais elétricos negativos^[9], aumentam a densidade eletrônica do material de carbono e produzem compostos que apresentam materiais de carbono com densidade de carga negativa.

Nos dois casos, os intercalantes promovem dopagem dos materiais e alteram a posição dos níveis de Fermi^[1] mostrado na Figura 2. Dopagens positivas deslocam o nível de Fermi para menores energias e aumentam o número de portadores de carga positiva móveis no material de carbono, enquanto as dopagens negativas deslocam o nível de Fermi para maiores energias e aumentam o número dos portadores móveis negativos. Consequentemente, nos dois tipos de dopagem a condutividade elétrica dos materiais tende a aumentar. Em alguns casos particulares, principalmente em alguns compostos de intercalação de grafite ou de fulerenos, ocorre formação de um sólido de estequiometria e estrutura cristalina definidas, o que não ocorre para todos os intercalantes ou para intercalações em nanotubos de carbono.

Potássio metálico é um intercalante do tipo doador (tipo n) e é amplamente utilizado na intercalação de grafite, nanotubos de carbono e fulerenos. O potássio apresenta grande afinidade por estruturas de carbono sp^2 e é mais facilmente intercalável que os outros metais alcalinos^[4]. Após a intercalação, o potássio metálico doa elétrons para o material de carbono (1 elétron por átomo de K), dopando os materiais com carga negativa e tornando-se catiônico, o que resulta na formação de compostos iônicos. A Figura 3 apresenta uma representação esquemática de compostos de intercalação de potássio e grafite.

FIGURA 3 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA CRISTALINA DE COMPOSTOS DE INTERCALAÇÃO DE POTÁSSIO E GRAFITE EM DIFERENTES ESTÁGIOS DE INTERCALAÇÃO: ESTÁGIO 3 (KC_{36}), ESTÁGIO 2 (KC_{24}) E ESTÁGIO 1 (KC_8); OS ÁTOMOS DE CARBONO E POTÁSSIO SÃO REPRESENTADOS POR PONTOS PRETOS E ROXOS RESPECTIVAMENTE, E AS LETRAS A, B, C INDICAM OS EIXOS CRISTALOGRAFICOS.



FONTE: Adaptado de Jian e colaboradores (2015)^[19].

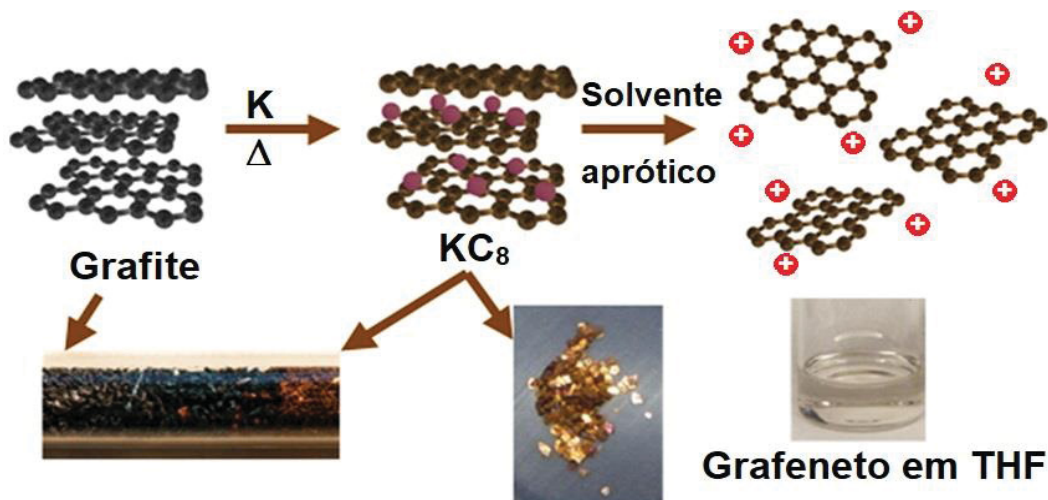
A intercalação de potássio em grafite resulta em compostos de estequiometria e estrutura cristalina definidas, de acordo com a proporção de metal e carbono. Como mostra a Figura 3, os compostos de grafite e potássio são divididos em classes de acordo com o número de camadas de grafeno adjacentes no sal. O estágio 3 apresenta estequiometria KC_{36} e a estrutura cristalina do sólido é formada por três camadas adjacentes de grafeno e uma de potássio. De forma análoga, os estágios 2 e 1 apresentam estequiometrias KC_{24} e KC_8 respectivamente, e apresentam duas ou uma camada de grafeno alternadas com camadas de potássio.

De maneira similar ao grafite, a intercalação de potássio em fulerenos produz compostos iônicos com estequiometrias definidas. No caso do fullereno C_{60} , podem ser produzidos compostos com estequiometria K_xC_{60} , sendo $1 \leq x \leq 6$ devido ao número máximo de elétrons capazes de serem adicionados ao C_{60} e ao alto potencial eletroquímico necessário para tal^[11,20–25]. Tais compostos são iônicos e mais solúveis em solventes polares apróticos (reagem com solventes próticos) que o fullereno neutro C_{60} ^[9,26–28], por isso a intercalação com potássio é amplamente utilizada para aumentar a solubilidade de fulerenos em solventes polares apróticos.

Por sua vez, a intercalação de potássio em nanotubos de carbono produz grande diversidade de materiais, porque não forma compostos com estequiometrias definidas. A adição de potássio ocorre de maneira contínua, formando compostos do tipo KC_x , com valores de x variando desde algumas unidades até milhares^[29].

Em geral, os compostos de intercalação dos alótropos do carbono são iônicos e podem ser solubilizados em solventes polares apróticos. A Figura 4 mostra uma representação do processo de formação do composto de intercalação de potássio e grafite, formando o composto de estequiometria KC_8 , juntamente com o processo de dissolução do KC_8 em tetraidrofurano (THF), que é exemplo de um solvente polar aprótico. A Figura 4 também mostra fotografias dos respectivos compostos, grafite (preto) e KC_8 (dourado) e da solução resultante da dissolução do KC_8 em THF.

FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO DA PREPARAÇÃO DE KC_8 E DE SOLUÇÕES DE GRAFENETO, COM FORMAÇÃO DE FOLHAS DE GRAFENO NEGATIVAMENTE CARREGADAS E CONTRA-ÍONS POSITIVOS; ABAIXO DAS ESTRUTURAS HÁ UMA FOTOGRAFIA DE CADA MATERIAL OU SOLUÇÃO.



FONTE: Adaptado de Pénicaud e Drummond (2013)^[15].

Como mostra a representação da Figura 4, após o contato do grafite com potássio metálico sob aquecimento, o metal reage com o material de carbono e forma o composto de intercalação, sendo esse processo conduzido com vapor de potássio^[15] ou com o metal fundido^[30]. O composto iônico de grafite intercalado com potássio pode ser então dissolvido em solventes polares apróticos, e as soluções resultantes apresentam monocamadas de grafeno negativamente carregadas denominadas de grafeneto, que se comportam como polieletrólitos, e contêm cátions potássio como contra-íons^[9].

O comportamento de polieletrólito é uma mistura de comportamento polimérico com iônico^[9]. No caso nas soluções de grafeneto, o caráter de polieletrólito decorre da natureza estendida das folhas de grafeno em solução, que se assemelham a polímeros, juntamente com a grande concentração de cargas negativas nas folhas, que proporcionam o comportamento iônico.

De maneira análoga ao grafite, compostos de potássio e nanotubos de carbono ou fulerenos podem ser solubilizados em solventes polares apróticos e resultam em soluções cujos materiais de carbono apresentam carga negativa, denominados por nanotubetos e fulerenetos respectivamente. No caso de soluções de nanotubetos, essas apresentam também comportamento de polieletrólito devido ao tamanho das estruturas individuais semelhantes às soluções de grafeneto.

Entretanto, soluções de fulerenetos apresentam comportamento ‘molecular’ e iônico, devido à natureza molecular das estruturas de C_{60}^{n-} em solução.

A solubilização de compostos de intercalação de nanoestruturas de carbono com potássio ou outros intercalantes é eficiente em relação à obtenção de estruturas individualizadas, e tem sido amplamente utilizada na preparação de filmes finos e eletrodos transparentes de nanotubos de carbono^[8,31] e de grafeno, entre outras aplicações. Contudo, a preparação dos compostos de intercalação e a dissolução em solventes apropriados deve ser sempre conduzida em atmosfera inerte e em concentração reduzida de oxigênio e água, uma vez que tais compostos e soluções derivadas são sensíveis a ambos, o que limita tanto o manuseio das soluções quanto a gama de aplicações.

Uma alternativa capaz de produzir nanoestruturas de carbono individualizadas e que não demanda condições inertes é a dispersão dos materiais em meios líquidos com tratamentos de ultrasonicação e será detalhada a seguir.

1.3 DISPERSÕES DE NANOMATERIAIS DE CARBONO EM MEIOS LÍQUIDOS

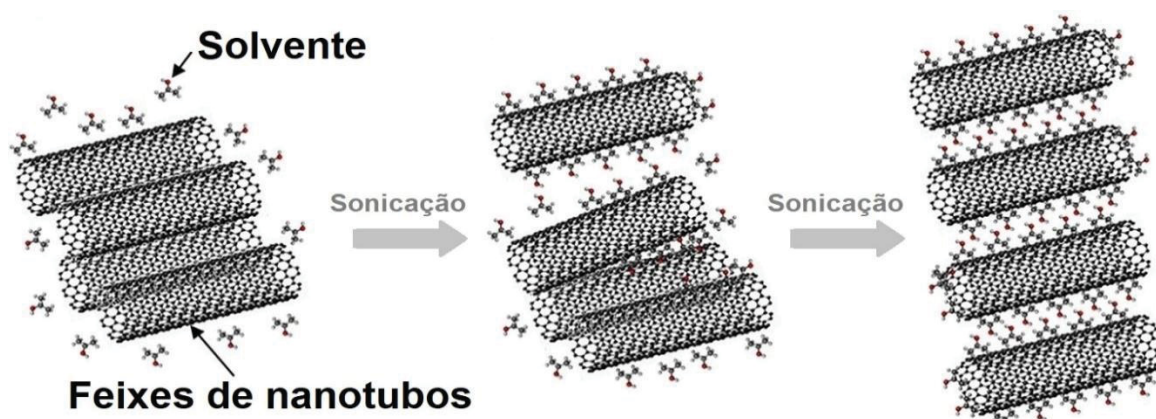
A dispersão de nanomateriais de carbono em meios líquidos é uma forma de superar a formação dos feixes de nanotubos ou do empilhamento das folhas de grafeno e de facilitar o transporte, estocagem e processamento^[32–34] de estruturas individuais de carbono, sem a desvantagem das soluções de polieletrólitos que são sensíveis a condições ambientes.

Devido à natureza hidrofóbica dos alótropos do carbono, dispersões aquosas desses materiais podem ser preparadas a partir da adição de passivantes de superfície como surfactantes, polímeros, biopolímeros ou líquidos iônicos^[33,35,36]. Outra alternativa é a funcionalização dos materiais através de reações químicas, que resultam na modificação das superfícies com diferentes grupos funcionais hidrofílicos^[37]. Ambos os métodos são eficientes na prevenção da agregação e produzem dispersões de nanomateriais de carbono estáveis por longos períodos, entretanto as duas rotas contribuem para a diminuição da condutividade elétrica dos materiais, o que é desvantajoso para várias aplicações.

Outra abordagem é a preparação de dispersões de nanomateriais de carbono em meios orgânicos, que geralmente faz uso de um solvente capaz de dispersar e/ou esfoliar o nanomaterial e manter as estruturas individualizadas

dispersas e estáveis por longos períodos, sem a necessidade de adição de agentes passivantes ou de funcionalizações superficiais, e é aplicada geralmente para nanotubos de carbono e grafeno, uma vez que fulerenos são solúveis. A Figura 5 mostra uma representação esquemática da dispersão de nanotubos de carbono em um solvente genérico que é capaz de separar os feixes de nanotubos e mantê-los separados e dispersos sem outros aditivos.

FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO DA DISPERSÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO OBTIDA POR SONICAÇÃO EM SOLVENTES, MOSTRANDO A SEPARAÇÃO DOS FEIXES DE NANOTUBOS E OBTENÇÃO DE NANOESTRUTURAS INDIVIDUALIZADAS COM MOLÉCULAS DE SOLVENTE NA SUPERFÍCIE DOS MATERIAIS.



FONTE: Adaptado de Kim e colaboradores (2018)^[38].

Como mostra a representação da Figura 5, a sonicação é frequentemente utilizada para separar e individualizar os nanotubos de carbono ou as folhas de grafeno, tanto em dispersões aquosas quanto em orgânicas. Tratamentos de ultrassom fornecem energia mecânica ao sistema e são capazes de sobrepujar as forças de van der Waals que unem as espécies individuais nos nanomateriais de carbono.

Há um extenso banco de dados na literatura acerca de dispersões orgânicas de fulerenos^[39,40], nanotubos de carbono^[32,33,35,41,42], e grafeno^[33,43–47]. Tais trabalhos abriram novas possibilidades de aplicações que demandam coloides estáveis constituídos por nanomateriais de carbono com a superfície livre de passivantes e de grupos funcionais, como filmes finos condutores^[8,48], ou tintas condutoras^[49,50]. Esses estudos também foram fundamentais para os trabalhos de exfoliação líquida de materiais 2D análogos do grafeno^[51–53]. Entretanto, poucos solventes orgânicos conseguem interagir suficientemente forte com as

nanoestruturas de carbono de modo a evitar a agregação ou precipitação sem a presença de aditivos ou passivantes, como representado na Figura 5. Alguns exemplos são 1-metil-2-pirrolidona ou N-metil-pirrolidona (NMP) e alguns de seus derivados^[32,33,47], dimetilsulfóxido (DMSO)^[47], γ -butirolactona^[33,47] e N,N'-dimetilformamida (DMF)^[32,47].

Há alguns estudos precursores sobre a dispersão de nanotubos em solventes orgânicos^[54–58], mas os mais difundidos são os trabalhos de Coleman e colaboradores que discorrem sobre a relevância da tensão superficial e dos parâmetros de Hansen adequados do dispersante para a dispersão e estabilização de nanomateriais de carbono em solventes orgânicos^[59].

Parâmetros de solubilidade também são conhecidos como parâmetros de energia coesiva e são derivados da energia necessária para a conversão de um líquido em gás^[60], porque a energia dessa transição de fase é uma medida direta da energia que mantém as moléculas juntas na fase líquida. O primeiro parâmetro (δ) foi proposto por Hildebrand e Scott e é igual à raiz quadrada da energia coesiva dividida pelo volume molar ($\delta = \sqrt{E/V_m}$). Os parâmetros de Hansen são ampliação desse parâmetro coesivo, a partir da divisão em três componentes, (i) parâmetro dispersivo (δ_D), que é decorrente das forças dispersivas (London), (ii) parâmetro polar (δ_P), decorrente das interações dipolo permanente-dipolo permanente, e (iii) parâmetro de ligação de hidrogênio (δ_H), que mede as interações de hidrogênio.

De acordo com os trabalhos seminais de Coleman e colaboradores^[32,33] acerca da dispersão de nanomateriais de carbono em solventes sob ultrassom, líquidos com alta capacidade para dispersar nanoestruturas de carbono são aqueles com parâmetros de Hansen próximos de $\delta_D \approx 18 \text{ M Pa}^{1/2}$, $\delta_P \approx 7.5 \text{ M Pa}^{1/2}$, e $\delta_H \approx 7 \text{ M Pa}^{1/2}$, por exemplo, NMP e seus derivados como a cicloexil-pirrolidona^[32,33], de tal sorte que os autores chamam esses sistemas de soluções de nanotubos de carbono ou soluções de grafeno no caso de grafite esfoliado nesses líquidos, similar a dispersões poliméricas liofílicas, que são preparadas em solventes nos quais o polímero é solúvel.

Segundo outros trabalhos do mesmo grupo^[33,61], que sugerem uma extensão do conceito de dispersão de nanomateriais de carbono, líquido bons para dispersar e estabilizar esses nanomateriais apresentam tensão superficial próxima de 40 mJ m^{-2} , como o próprio NMP e seus derivados, porque tais líquidos têm energia de

superfície compatível com àquela de materiais de carbono sp^2 , que é próxima de 70 mJ m^{-2} , o que maximiza a entalpia de mistura de nanotubos em solventes, de acordo com uma expressão matemática análoga à expressão de entalpia de dissolução de Hildebrand.

Por outro lado, há na literatura relatos de alguns outros solventes capazes de formar dispersões homogêneas e estáveis de nanomateriais de carbono por longos períodos, no entanto são líquidos que não apresentam parâmetros de Hansen ou tensão superficial adequados segundo os critérios de Coleman e colaboradores, por exemplo 1,2-dicloroetano^[46,62] e 1,2-diclorobenzeno^[63–65]. Alguns outros solventes não-clorados também não apresentam parâmetros de Hansen adequados e são capazes de dispersar nanomateriais de carbono.

Tais solventes produzem potenciais elétricos na superfície dos materiais durante a sonicação, e formam dispersões estáveis por longos períodos também sem a necessidade de passivantes ou de modificações superficiais^[46,66]. Essas dispersões de nanomateriais de carbono são estabilizadas por repulsão eletrostática entre as duplas-camadas das partículas dispersas, mas apresentam densidade de cargas expressivamente menores que as soluções de grafenets ou nanotubos e, portanto, se comportam como dispersões e não como soluções de polieletrólitos.

Processos de formação de cargas elétricas na superfície de nanomateriais de carbono obtidos por sonicação ou esfoliação líquida podem ser constatados indiretamente em diversos trabalhos da literatura envolvendo dispersões de fulerenos^[39,40,67], nanotubos de carbono^[42], ou grafeno^[43,46]. Mchedlov-Petrosyan *et al.*^[39] demonstraram que dispersões orgânicas de C_{60} , formadas por nanopartículas constituídas por milhares de fulerenos com potenciais zeta negativos, podem ser preparadas pela adição de soluções de C_{60} em tolueno e solventes polares como acetonitrila ou metanol.

Forney *et al.*^[42] reportaram que dispersões de nanotubos de carbono em NMP ou DMF, preparadas por sonicação do material nos respectivos líquidos, sofrem coagulação após a adição de eletrólitos. Rodgers *et al.*^[46] observaram que dispersões de grafeno preparadas por esfoliação líquida (sonicação) de grafite em 1,2-dicloroetano apresentam potenciais zeta positivos (maior que $+50 \text{ mV}$), e sofrem coagulação na presença de eletrólitos orgânicos. Ambas observações

refletem o caráter de dispersão dos sistemas, ao invés de solução de polieletrólitos, e corroboram a estabilização eletrostática.

Apesar de pouco discutida e estudada, a formação de cargas elétricas na superfície de nanoestruturas de carbono durante a sonicação em meios orgânicos aparenta ser um fenômeno comum. Segundo Liu *et al.*^[43], dispersões de grafeno obtidas pela sonicação de grafite em 12 líquidos apresentaram mobilidade eletroforética e potenciais zeta negativos ou positivos de acordo com as propriedades do solvente.

A dispersão de nanomateriais em meios líquidos por tratamentos de ultrassom é uma alternativa viável à individualização promovida pela solubilização de compostos de intercalação, principalmente por não demandar condições inertes e por ser passível de escalonamento. Contudo, os solventes capazes de estabilizar os materiais sem aditivos ou de formar de cargas elétricas na superfície dos nanomateriais de carbono são tóxicos para os seres vivos e para o meio ambiente, além de serem incompatíveis com substratos poliméricos e apresentarem altos pontos de ebulição, o que dificulta sua remoção após a deposição dos materiais.

Uma maneira de sobrepujar tais limitações é através da preparação de dispersões aquosas de nanomateriais de carbono, que também fornecem nanoestruturas individualizadas, mas que geralmente necessitam de aditivos ou de modificações superficiais como mencionado, devido à hidrofobicidade intrínseca dos alótropos do carbono^[7]. Algumas das diferentes abordagens para a preparação de dispersões aquosas estáveis de nanomateriais de carbono serão discutidas a seguir.

1.4 DISPERSÕES AQUOSAS DE NANOMATERIAIS DE CARBONO NÃO-FUNCIONALIZADOS E SEM PASSIVANTES

A utilização de solventes mais voláteis e menos tóxicos para a dispersão dos nanomateriais de carbono é de grande relevância científica e tecnológica. A água é o solvente ideal para contornar as limitações inerentes dos solventes orgânicos pouco voláteis e de alta toxicidade.

Como mencionado anteriormente, há dois métodos convencionais de preparação de dispersões aquosas, sendo que ambos são pautados na utilização de tratamentos de ultrassom: (i) aqueles que empregam soluções aquosas

contendo agentes passivantes como surfactantes, líquido iônicos, biopolímeros, polímeros sintéticos, que são responsáveis por manter os materiais de carbono dispersos *via* aumento de repulsão eletrostática e/ou estérica entre as partículas dispersas; e (ii) métodos que empregam modificações superficiais como oxidações ou outras reações de funcionalização, seguida da sonicação dos materiais modificados em água, que fornecem estabilidade às nanoestruturas de carbono *via* aumento de interações intermoleculares com o meio. Em ambos os casos, os coloides aquosos resultantes são estabilizados por forças estéricas quando os passivantes são polímeros neutros ou por forças eletrostéricas, quando os passivantes são polímeros ou surfactantes iônicos^[68], e nos dois casos as propriedades coloidais são determinadas majoritariamente pelos passivantes e sua interação com o solvente. Contudo, em várias aplicações que demandam condutividade elétrica entre os materiais depositados, como a preparação de filmes finos condutores, é necessário remover esses passivantes para melhorar o contato elétrico e diminuir a resistência elétrica do dispositivo final.

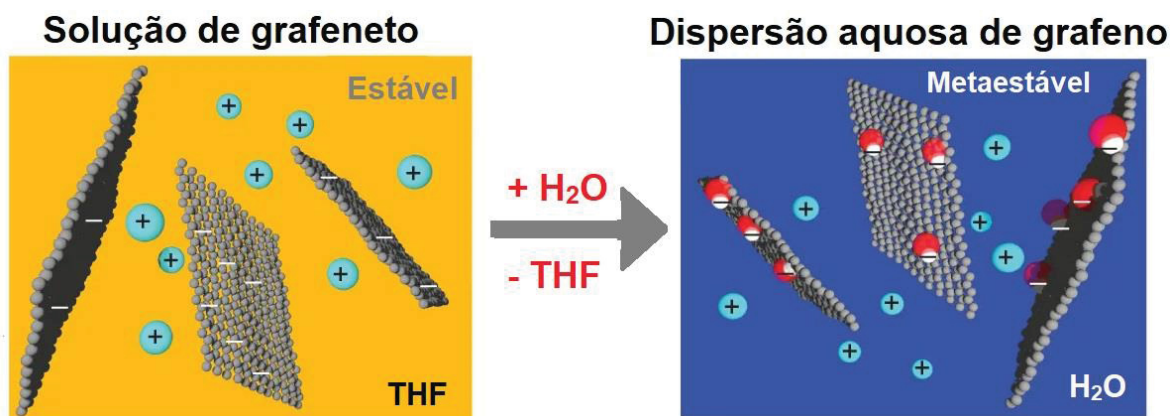
Por outro lado, quando o material é oxidado ou modificado com grupos funcionais, as dispersões permanecem estáveis por forças eletrostáticas e/ou de solvatação, que são interações intermoleculares entre material e solvente. Porém, a inserção de grupos funcionais ocorre *via* ruptura de ligações entre os átomos de carbono e reduz a conjugação π do sistema, que por sua vez diminui a condutividade elétrica dos materiais.

As interações intermoleculares entre materiais de carbono não-modificados e as moléculas de água não conseguem se opor às interações de van der Waals, mantendo os feixes de nanotubos de carbono e as camadas de grafeno unidos nos respectivos sólidos. Devido a essa natureza hidrofóbica dos materiais, a preparação de dispersões aquosas de nanoestruturas de carbono sem a utilização de passivantes e sem funcionalizações não é trivial. Há alguns trabalhos na literatura que tentam sobrepujar a natureza hidrofóbica dos materiais sem a utilização de passivantes ou modificações superficiais. Geralmente, tais abordagens são pautadas na utilização de partículas dispersas altamente carregadas, como nanopartículas de óxidos isolantes ou semicondutores, ou materiais funcionalizados como óxido de grafeno, que aderem aos nanomateriais de carbono e formam agregados com altos valores de potenciais zeta, o que fornece estabilização eletrostática às dispersões resultantes^[69–71].

Zhu *et al.*^[69] descreveram a obtenção de dispersões aquosas de nanotubos de carbono de paredes simples utilizando dispersões aquosas de nanopartículas de óxido de zircônio como meio dispersante. Kim *et al.*^[72] reportaram a esfoliação de grafite e outros materiais 2D através da sonicação desses sólidos em água a 333 K e observaram que as dispersões de grafeno resultantes permaneceram estáveis por pelo menos 30 dias quando mantidas nessa temperatura. Nakamura *et al.*^[73] relataram a preparação de dispersões aquosas de nanotubos de carbono utilizando extrato aquoso de chá verde e mostraram que o responsável por estabilizar os nanotubos é um polifenol abundante nas folhas do vegetal.

Um procedimento inovador foi proposto na literatura por Bepete *et al.* para a preparação de dispersões aquosas estáveis de grafeno^[30,74] e, posteriormente, de nanotubos de carbono^[75], com nanoestruturas individualizadas, sem a utilização de passivantes de superfície e sem a necessidade de modificações superficiais. A Figura 6 mostra uma representação esquemática da preparação de dispersão aquosa de grafeno segundo o procedimento proposto por Bepete *et al.*^[30,74].

FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO DA PREPARAÇÃO DE DISPERSÃO AQUOSA NÃO PASSIVADA E NÃO FUNCIONALIZADA DE GRAFENO A PARTIR DE SOLUÇÃO DE GRAFENETO EM THF, REPRESENTANDO A ADIÇÃO DE ÁGUA À SOLUÇÃO SEGUIDA DA EVAPORAÇÃO DO SOLVENTE.



FONTE: Adaptado de Bepete e colaboradores (2017)^[74].

Bepete *et al.*^[74] descreveram a preparação de dispersões aquosas de monocamadas de grafeno através da adição de soluções de grafenetos em água deionizada. Os autores prepararam o sólido KC₈ a partir do grafite, seguido de solubilização em THF. A solução em THF foi então exposta ao ar para promover a oxidação do grafeneto a grafeno e essa mistura em THF foi transferida para água

deionizada. Após a evaporação do solvente orgânico, foram obtidas dispersões aquosas metaestáveis de grafeno estabilizadas por forças eletrostáticas. Segundo os autores^[76], após a transferência para água, parte dos elétrons das folhas de grafeneto reagem com esse solvente e produzem KOH, cujos ânions OH^- são adsorvidos nas folhas de grafeno e produzem estabilização de natureza eletrostática. O mesmo procedimento foi empregado na preparação de dispersões de nanotubos de carbono a partir de soluções de nanotubos em DMSO, contudo as dispersões aquosas resultantes são formadas por uma mistura de água e DMSO^[75], porque esse não é volátil como o THF, o que limita algumas aplicações.

Todas as dispersões discutidas anteriormente, tanto as orgânicas quanto as aquosas, podem ser empregadas na preparação de filmes finos condutores, que é uma das principais aplicações de dispersões de nanomateriais de carbono. Tais dispositivos demandam alta condutividade elétrica aliada à resistência mecânica e, frequentemente, transparência para a radiação visível, que são propriedades das nanoestruturas de carbono individualizadas. A seguir serão discutidas algumas características de filmes finos transparentes e condutores, com enfoque em filmes finos formados por nanotubos de carbono^[77,78].

1.5 FILMES FINOS TRANSPARENTES E CONDUTORES DE NANOTUBOS DE CARBONO

Filmes finos são líquidos ou sólidos que apresentam uma dimensão espacial significativamente menor que as outras duas dimensões, geralmente menor que $1\ \mu\text{m}$ ^[79], os mais espessos são chamados de filmes grossos. Filmes finos são amplamente estudados e aplicados por causa de suas propriedades singulares, principalmente as de origem ótica, como interferência e transparência (ou semitransparência), e devido à anisotropia de algumas propriedades decorrentes do confinamento espacial^[79].

Filmes de diferentes materiais podem ser fabricados por métodos químicos como: (i) deposição catódica, no caso de filmes metálicos, (ii) oxidação anódica para crescimento de filmes de óxidos, (iii) oxidação térmica para preparação de filmes finos de óxidos, nitretos e outros compostos, ou (iv) deposição química de vapor (CVD) que envolve a decomposição de moléculas gasosas por pirólise, fotólise ou por reações químicas e permite a formação de filmes finos com

diferentes composições; ou ainda por métodos físicos como: (v) *sputtering* catódico que envolve a deposição de materiais em um alvo posicionado no ânodo, ou (vi) evaporação à vácuo e à baixa pressão por aquecimento ou bombardeamento de elétrons, e o vapor dos materiais de interesse como metais, ligas, semicondutores e isolantes pode ser depositado em substratos^[80].

Uma classe peculiar são os filmes finos transparentes e condutores. Alta transparência ótica na região visível do espectro (acima de 80 %) simultaneamente a altos valores de condutividade elétrica não são possíveis em materiais comuns com composição estequiométrica, apesar de filmes metálicos apresentarem menores transparências e altas condutividades^[81].

Contudo, alguns óxidos com altos valores de *band gap* (maior que 3 eV) podem apresentar valores expressivos de transmitância e de condutividade elétrica concomitantemente, através da introdução de dopantes e/ou defeitos estequiométricos, os quais criam estados eletrônicos de energias intermediárias no intervalo do *band gap*. Por exemplo, óxidos de cádmio, estanho, índio, zinco e suas ligas (soluções sólidas) são capazes de formarem filmes finos com tais propriedades^[81]. O óxido mais comum e mais utilizado é o ITO (ITO, do inglês *indium tin oxide*), formado pelos óxidos de índio (In_2O_3) e estanho (SnO_2), cujos filmes finos apresentam transmitâncias maiores que 85 % na região do visível e resistências de folha de 10 a 100 $\Omega \square^{-1}$ ^[78].

Os nanotubos de carbono têm um grande potencial de aplicação quando depositado na forma de filme fino. Filmes finos de nanotubos de carbono combinam as propriedades dos nanomateriais de carbono sp^2 (como condutividade elétrica, flexibilidade, resistência mecânica e inércia química) com as características de filmes finos (como transparência à radiação visível), tornando-se candidatos ideais para a preparação de eletrodos flexíveis^[31,48,75,77,82–87], dispositivos do tipo *touch screen*^[77], células solares orgânicas^[88], transistores flexíveis^[89–91], dispositivos para o armazenamento e liberação de energia^[90] como baterias ou supercapacitores, dentre muitas outras possibilidades.

Nanotubos de carbono são promissores na substituição dos óxidos metálicos em filmes finos condutores e transparentes, pois apresentam alta condutividade elétrica intrínseca sem a necessidade de dopagem, como ocorre nos óxidos. Além disso, possuem alta resistência mecânica e flexibilidade que permitem a fabricação de dispositivos eletrônicos flexíveis e vestíveis^[92], diferentemente do caráter

cerâmico dos óxidos que os tornam quebradiços, bem como estabilidade química frente a diferentes espécies reativas e oxidantes, abundância de precursores na crosta terrestre, e ampla faixa espectral de transmitância como reportado por Yu *et al.*^[78] na revisão acerca de filmes finos de nanotubos de carbono.

A maioria dos procedimentos de síntese de nanotubos de carbono, inclusive as sínteses em escala industrial, produzem materiais como sólidos na forma de pó, com nanotubos de carbono formando feixes que são unidos por forças de van der Waals^[2,7]. Por isso a preparação de filmes finos de nanotubos de carbono transparentes e homogêneos não é trivial, e o processamento correto dos materiais sólidos é fundamental para se conseguir filmes com tais propriedades^[8].

O processamento de nanotubos de carbono para a preparação de filmes finos usualmente é pautado na dispersão dos materiais em um meio líquido, que pode ser um solvente orgânico ou solução aquosa como discutido anteriormente, seguida da deposição dessas dispersões em substratos de interesse e secagem dos solventes, rápida o suficiente para evitar aglomeração dos nanotubos e formação dos feixes e agregados indesejados, como reportado por Yu *et al.*^[8]. Além disso, esses filmes geralmente são submetidos a lavagens ou aquecimento após a deposição em substratos, que contribuem para a remoção de passivantes, grupos funcionais e/ou solvente remanescente e tem a finalidade de melhorar o contato elétrico entre as estruturas de carbono.

Os métodos que utilizam dispersões de nanomateriais são denominados de métodos úmidos, em contraste com métodos secos de preparação de filmes de nanotubos de carbono a partir de decomposição catalítica e térmica de vapores^[8]. Métodos úmidos são os mais utilizados e são capazes de produzir filmes finos de nanotubos de carbono com diferentes espessuras, transparências, homogeneidades e condutividades, as quais dependem principalmente do grau de individualização das nanoestruturas, estabilidade coloidal das dispersões e condições de deposição^[8].

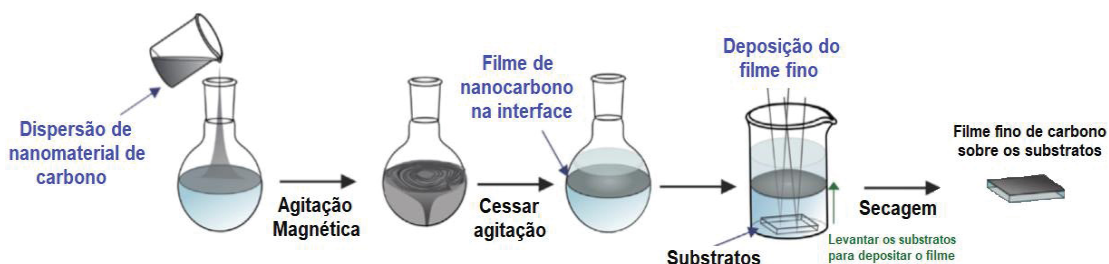
Desse modo, a preparação de filmes finos de nanomateriais de carbono em geral é inviável a partir dos métodos tradicionais de preparação de filmes finos apresentados do início do item 1.5. Essas metodologias tradicionais não são capazes de promover a separação dos feixes ou agregados e nem promover a deposição homogênea dos nanomateriais de carbono, o que mostra a necessidade do desenvolvimento e da utilização de rotas alternativas para a preparação de

filmes finos transparentes de nanoestruturas de carbono. A seguir será discutida uma rota alternativa de preparação de filmes finos transparentes, baseada em interfaces líquido-líquido.

1.6 FILMES FINOS DE NANOMATERIAIS DE CARBONO OBTIDOS EM INTERFACE LÍQUIDO-LÍQUIDO

Há uma década, nosso grupo de pesquisa (Grupo de Química de Materiais – GQM-UFPR) desenvolveu em método inovador para a preparação de filmes finos transparentes e condutores de nanomateriais de carbono e nanocompósitos, denominado por método interfacial líquido/líquido (L/L). A Figura 7 mostra uma representação simplificada do processo de preparação de um filme interfacial de nanotubos de carbono.

FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS INTERFACIAIS DE NANOMATERIAIS DE CARBONO E DEPOSIÇÃO EM SUBSTRATOS.



FONTE: Adaptado de Souza e colaboradores (2016)^[48].

A Figura 7 mostra que a preparação de filmes de nanotubos de carbono a partir do método interfacial envolve a dispersão dos materiais em meios líquidos sob ultrassom, seguida pela mistura dessa dispersão com um solvente imiscível, conduzida, usualmente, em balão de fundo redondo sob agitação intensa, que promove a formação de interface líquido-líquido com grande área interfacial total e induz a adsorção do material nessa interface. Após cessar a agitação, o material permanece adsorvido na interface líquido-líquido sob a forma de uma película semitransparente e auto suportada, que pode então ser depositada facilmente em substratos rígidos ou flexíveis.

Como utiliza dispersões de nanotubos de carbono, o método interfacial pode ser classificado como um método úmido de preparação de filmes finos desses

materiais^[78], e apresenta algumas vantagens em relação a métodos análogos da literatura, como a possibilidade de utilização de dispersões sem passivantes e sem modificações superficiais^[93], simplicidade e baixo custo do processo, possibilidade de reaproveitamento dos dois líquidos, a possibilidade de controle de diferentes propriedades dos filmes preparados (espessura por exemplo), possibilidade de deposição em diferentes substratos (incluindo poliméricos), deposição sob condições ambiente (temperatura e pressão), não necessidade de tratamentos após a deposição dos nanotubos, e a possibilitar a secagem dos solventes em temperaturas brandas (menor que 373 K)^[70,75].

A preparação de filmes interfaciais pode ser conduzida por três rotas: (i) empregando-se nanomateriais de carbono previamente sintetizados e dispersos em solvente apropriado e adicionando-se essa dispersão a um segundo solvente imiscível sob agitação vigorosa, obtendo-se um filme fino após cessar a agitação^[48]; (ii) adicionando-se uma dispersão de um nanomaterial de carbono previamente sintetizado a um solvente imiscível sob agitação vigorosa e promovendo-se reações interfaciais que ocorrem pelo contato dos reagentes na interface e originam polímeros ou nanoestruturas que resultam em nanocompósitos^[94]; (iii) promovendo-se a síntese de nanomateriais de carbono a partir de reações interfaciais de precursores moleculares^[95,96], que também pode ser conduzida, concomitantemente, com a síntese interfacial de polímeros e obtenção de um nanocompósito por síntese total^[97].

Por causa dessa versatilidade de possibilidades, esse método tem sido amplamente estudado e utilizado por nosso grupo para a preparação de filmes finos de nanotubos ou outros nanomateriais de carbono^[48,94], filmes de nanocompósitos desses materiais com polímeros condutores^[94,98], nanopartículas metálicas^[99] ou de óxidos^[100], e com azul da Prússia e seus análogos^[101,102]. Além disso, o método também pode ser utilizado na preparação de filmes finos de grafeno e compósitos a partir de precursores moleculares^[95,97], ou filmes finos de materiais 2D análogos do grafeno como dissulfeto de molibdênio^[103] e fósforo negro^[104].

Para a preparação de filmes finos interfaciais, sempre se faz necessária a formação de interface entre dois líquidos imiscíveis, cujas funções principais são (i) confinar o nanomaterial e/ou reagentes precursores das nanoestruturas e (ii) originar filmes de fácil deposição em substratos, ao invés de resultar em precipitados ou suspensões que ocorrem em dispersões ou sínteses monofásicas

análogas, por exemplo sínteses de polímeros monofásicas ou dispersões instáveis de nanomateriais de carbono.

Como mencionado, cada solvente apresenta determinada capacidade de dispersar e/ou estabilizar nanotubos de carbono, e as dispersões coloidais resultantes são os precursores dos filmes finos interfaciais. Dessa forma, diferentes dispersões (com diferentes interações entre nanotubo e solvente, e diferentes estabilidades) devem originar filmes com propriedades distintas. Por exemplo, apenas alguns solventes são capazes de formar agregados pequenos e/ou nanotubos individualizados em dispersões líquidas, ou seja, nem todas as dispersões inicialmente empregadas na preparação de um filme L/L irão resultar em filmes com altas transmitância, condutividade elétrica e homogeneidade, características que dependem do grau de individualização e estabilidade das dispersões precursoras^[75].

Em relação às misturas líquidas distintas, os trabalhos acerca da preparação de filmes em interfaces líquido-líquido geralmente utilizam misturas aquosas como água-benzeno^[95,97], água-tolueno, água-hexano^[98] ou água-clorofórmio^[105]. Outras interfaces líquidas aquosas ainda são pouco investigadas, e há muito poucos relatos de filmes de nanomateriais de carbono ou outros nanomateriais obtidos em misturas bifásicas formadas por dois líquidos orgânicos^[104,105], o que evidencia a necessidade de mais estudos nessa área. Apesar de solventes orgânicos apresentarem algumas desvantagens como maior toxicidade em relação à água, esses líquidos proporcionam propriedades distintas dos sistemas aquosos e, consequentemente, poderiam produzir filmes finos com propriedades distintas, mesmo que esses fossem formados pelo mesmo material.

Não há na literatura estudo sistemático de preparação de filmes finos em diferentes interfaces líquido-líquido, mas os trabalhos indicam que interfaces líquidas diferentes originam filmes interfaciais diferentes. Mesmo misturas bifásicas com composição semelhante como água-tolueno ou água-hexano podem originar filmes diferentes, especialmente se o material for disperso em solventes distintos.

Na preparação de filmes finos interfaciais sempre é feita sob agitação vigorosa, porque sem agitação há formação de agregados e/ou precipitados^[94]. Apesar do aumento de energia do sistema, por causa do aumento da área interfacial total causado pela agitação, misturas com baixos valores de tensão interfacial tendem a não adsorver materiais sólidos devido à baixa energia

interfacial dessas misturas líquidas^[106,107], mas a carência de trabalhos dificulta a previsão desses fenômenos.

Há outros fatores a serem considerados na preparação dos filmes finos interfaciais que vêm sendo pouco discutidos, por exemplo a cinética de migração dos materiais para as interfaces líquido-líquido que deve ser mais rápida do que a cinética de precipitação no dispersante, pois os aglomerados podem permanecer suspensos ou migrar para a interface entre os líquidos e não formarem filmes interfaciais. Além disso, alguns solventes podem estabilizar nanomateriais de carbono por solvatação ou outros mecanismos, de modo que os sólidos permaneçam dispersos e não migrem para a interface líquido-líquido.

Uma vez que se conheça as influências das propriedades interfaciais nas características dos filmes finos de nanomateriais de carbono, pode-se obter filmes de tais materiais com propriedades cada vez mais controladas e direcionadas para aplicações específicas, como maior ou menor espessura, transmitância, resistência mecânica e condutividade elétrica.

Devido ao caráter fundamental das dispersões precursoras bem como das interfaces líquido-líquido, mais estudos são necessários para verificar os efeitos de diferentes dispersantes ou os efeitos de diferentes misturas líquidas bifásicas nas propriedades dos filmes finos interfaciais obtidos. Nesse contexto, o presente trabalho tenta elucidar os efeitos de solventes e de cargas elétricas na estabilização e individualização de dispersões de nanomateriais de carbono, bem como das influências que diferentes misturas líquidas bifásicas e diferentes nanomateriais de carbono promovem na auto-organização desses materiais em interface líquido-líquido.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Esse trabalho tem por objetivo elucidar quais os efeitos causados por diferentes solventes e por cargas elétricas na (i) estabilização de nanomateriais de carbono dispersos em meios líquidos e na (ii) auto-organização dessas dispersões em interfaces líquido-líquido na forma de filmes finos ou de agregados.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

I. Verificar as relações entre solvente e formação de cargas elétricas na superfície de nanomateriais com a estabilidade coloidal, através da preparação de dispersões de nanotubos de carbono de paredes múltiplas em diferentes solventes orgânicos por tratamentos de ultrassom;

II. Preparar dispersões aquosas estáveis de nanotubos de carbono de paredes simples ou múltiplas, sem passivantes e sem funcionalização, a partir da transferência de dispersões estáveis das nanoestruturas em tetraidrofurano para água;

III. Verificar os efeitos de diferentes dispersões e de diferentes interfaces líquido-líquido na formação de filmes nessas interfaces e nas propriedades dos filmes finos, através da preparação de filmes de nanotubos de carbono de paredes múltiplas dispersos em solventes orgânicos ou água, e filmes de grafeno disperso em água, utilizando misturas líquidas diversas;

IV. Compreender a relação entre cargas remanescentes na superfície de nanomateriais de carbono com a estabilidade coloidal de dispersões através da preparação de dispersões orgânicas e aquosas de fulereno C_{60} a partir do sal de potássio KC_{60} , seguida da dissolução do composto em tetraidrofurano e transferência para água;

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) foram adquiridos da Nanocyl (NC7000, 90 % de pureza) com diâmetro e comprimento médios de 9,5 nm e 1,5 μm . Nanotubos de carbono de paredes simples foram adquiridos da Sigma-Aldrich (SWCNT-A) (40 % de tubos com quiralidade (6,5), 95 % de pureza) com diâmetros entre 0,7 e 0,9 nm e comprimento médio de 1 μm , e da marca Unidym (SWCNT-H) (obtidos pelo processo HiPCO, 65 % de pureza) com diâmetros entre 0,8 e 1,2 nm e comprimentos entre 100 nm e 1 μm .

Clorofórmio (99 %), glicerol (99,5 %) e isopropanol (99,5 %) foram adquiridos da Êxodo Científica; etanol (99,5 %) da Nuclear; metanol (99,9 %) da J. T. Baker; cicloexanol (99 %) da Isofar; n-hexadecano (99 %) da Biotec; dimetil sulfóxido (99,9 %), isooctano (99,5 %), e etilenoglicol (99,5 %) da Carlo Erba; éter etílico (99,5 %), cicloexano (99 %), 1-metil-2-pirrolidona (99 %), anilina (99,5 %), xileno (99 %) e cloreto de sódio (99 %) da Vetec; formamida (99,5 %), N,N'-dimetilformamida (99,5 %), acetona (99,5 %) e tetraidrofurano (99 %) da Neon; tolueno (> 99,9 %), benzeno (99 %), acetonitrila (99,9 %), cicloexeno (99,0 %), 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) (99 %) e benzene-1,4-diol (hidroquinona) (99 %) da Sigma-Aldrich; fenol (98 %) da Grupo Química; brometo de tetra-n-octil amônio (98 %) da Acros Organics; n-hexano (99 %) da Synth; nitrobenzeno (99 %) e benzaldeído (99 %) da Merck. Anilina foi destilada à vácuo antes de ser utilizada. A água deionizada foi obtida em um equipamento Elga Purelab Flex com resistividade de 18,2 M Ω cm. Ultrassom de sonda empregado na preparação de algumas dispersões é um equipamento Cole-Palmer, modelo CP505, de 500 W de potência e frequência de 20 kHz, e o ultrassom de banho é um equipamento da marca UNIQUE-USC, modelo 1880, com frequência e potência de 37 kHz e 154 W respectivamente. Os filmes finos interfaciais foram preparados em placas de agitação da marca IKA, modelo Color Squid e com rotação máxima de 2500 rpm.

Para as amostras de compostos intercalados de grafite ou fulereno foram utilizados grafite Asbury (3763, 99 %), fulereno C₆₀ da Merck (> 99,998 %), tetraidrofurano da Carlo Erba (sem estabilizante, \geq 99,8 %), potássio metálico (98 %) e cloreto de magnésio anidro (98 %) da Sigma-Aldrich. THF foi purificado em

um sistema de purificação de solventes Pure Solv 400-4-MD (Inert Corporation) que foi acoplado a um equipamento de purificação de oxigênio e sensores de água e oxigênio. O THF purificado foi destilado com liga de NaK antes de sua utilização dentro da *glove box*, que tinha concentração média de oxigênio em torno de 0,4 ppm. Água para esses experimentos foi deionizada em um equipamento Millipore, modelo Elix 10, com resistividade igual a 18,2 MΩ cm. Para a preparação dos filmes finos com as dispersões derivadas dos materiais de potássio foram utilizados agitadores magnéticos da marca Velp Scientifica, modelo MST Magnetic Stirrer, com agitação máxima de 1500 rpm.

3.2 DISPERSÕES DE NANOTUBOS DE CARBONOS DE PAREDES MÚLTIPLAS EM SOLVENTES ORGÂNICOS

Todas as dispersões foram preparadas com a mesma concentração mássica de nanotubos de carbono igual a 5×10^{-3} mg mL⁻¹ e com o mesmo tratamento de ultrassom. Em um béquero de 100 mL foram adicionados 0,2 mg de MWCNT e 40 mL de solvente. A mistura foi tratada com ultrassom de sonda em banho de gelo por 10 min, 50 s ligado e 10 s desligado e 40 % de amplitude. Os solventes testados para dispersar MWCNT foram tetraidrofurano, clorofórmio, isopropanol, 1-metil-2-pirrolidona, N,N'-dimetilformamida, éter etílico, dimetilsulfóxido, formamida, acetonitrila, água deionizada, metanol, etanol, acetato de etila, acetona, etilenoglicol, glicerol, hexano, cicloexano e tolueno, que apresentam diferentes características físico-químicas. As dispersões foram nomeadas como MWCNT seguido do nome ou sigla do solvente empregados, por exemplo, MWCNT-clorofórmio e MWCNT-NMP se referem às amostras preparadas com clorofórmio e 1-metil-2-pirrolidona. Os solventes utilizados na dispersão do material e os respectivos valores de tensão superficial, viscosidades e constantes dielétricas estão mostrados na Tabela 1.

TABELA 1 – SOLVENTES EMPREGADOS NA DISPERSÃO DE MWCNT COM AS RESPECTIVAS TENSÕES SUPERFICIAIS (γ), VISCOSIDADES (η), CONSTANTES DIELÉTRICAS (ϵ), NÚMERO DOADOR (ND) E NÚMERO ACCEPTOR (NA) DE GUTMANN.

Solvente	γ^A / mJ m ⁻²	η^A / mPa s	ϵ^B	ND	NA
Água	71,88	0,890	80,1	18,0 ^F	54,0 ^F
Tolueno	27,73	0,560	2,379 ^D	3,9 ^G	3,0 ^G
Hexano	17,89	0,300	1,8865	~0	0 ^H
Cicloexano	24,1	0,894	2,0243	0 ^G	0 ^G
Acetato de etila	23,39	0,423	6,0814	17,1 ^F	9,3 ^F
Glicerol	64	934	46,53	-	-
Etilenoglicol	47,99	16,1	41,4	-	-
Metanol	22,07	0,544	33,0	19,0 ^F	41,3 ^F
Etanol	21,97	1,074	25,3	20,0 ^G	37,1 ^G
Isopropanol	20,93	2,038	20,18	~20,0	33,5 ^H
Acetona	22,72	0,306	21,01	17 ^F	12,5 ^F
Formamida	57,03	3,343	111,0	24,0 ^G	39,8 ^G
N,N'-dimetilformamida	35,74	0,794	38,25	26,6 ^F	16,0 ^F
Dimetilsulfóxido	42,92	1,987	47,24	29,8 ^F	19,3 ^F
1-metil-2-pirrolidona	40,21	1,656 ^C	32,55	27,3 ^H	13,3 ^H
Acetonitrila	28,66	0,369	36,64	14,2 ^F	18,9 ^F
Éter etílico	16,65	0,224	4,2666	19,2 ^H	3,9 ^H
Tetraidrofurano	26,4	0,456	7,52 ^E	20,0 ^F	8,0 ^F
Clorofórmio	26,67	0,537	4,8069	0 ^G	23,0 ^G

^AValores à 298 K; ^BValores à 293,2 K; ^CValor da referência^[108]; ^D296,35 K; ^E295,2 K; ^FValores da referência^[109]; ^GValores da referência^[110]; ^HValores da referência^[111].

3.3 HOMOCOAGULAÇÃO DE DISPERSÕES ORGÂNICAS DE MWCNT PARA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO CRÍTICA DE COAGULAÇÃO (CCC)

As dispersões de MWCNT mais estáveis foram testadas quanto à sua susceptibilidade à coagulação induzida por eletrólitos, uma vez que as outras menos estáveis coagulam antes de 12 h, impossibilitando o experimento. As dispersões testadas foram preparadas em NMP, DMF, isopropanol, clorofórmio e tetraidrofurano. Foram preparados 10 mL de solução estoque de concentração 2×10^{-1} mol L⁻¹ de brometo de tetra-n-octil amônio (BTOA) no respectivo solvente e as soluções menos concentradas foram obtidas por diluições sucessivas. Em cada tubo de vidro de 10 mL, foram adicionados 4,5 mL de solução do BTOA e 4,5 mL de dispersão de MWCNT preparada com o respectivo solvente de acordo com o item 3.1. As misturas foram homogeneizadas por agitação manual vigorosa e foram mantidas em repouso por 12 h. Após esse período, as misturas foram fotografadas.

3.4 HETEROCOAGULAÇÃO COM DISPERSÕES ORGÂNICAS DE MWCNT

Os experimentos foram conduzidos com dispersões de MWCNT preparadas em isopropanol, NMP, clorofórmio e tetraidrofurano, misturando-se as dispersões em pares, o que resultou em seis experimentos de heterocoagulação. Foi adicionado BTOA em concentrações baixas o suficiente para não precipitar as dispersões, com base nos resultados prévios de homocoagulação. BTOA em baixas concentrações tem a finalidade de diminuir a espessura das dupla-camadas.

Em cada tubo de vidro de 10 mL, foram adicionados 5,0 mL de dispersão de MWCNT preparada com o respectivo solvente de acordo com o procedimento anterior e 5,0 mL de solvente puro ou de solução de BTOA. Foram feitos também duas misturas de dispersões com 2,5 mL de cada e 2,5 mL de cada solvente ou de cada solução eletrolítica. Os sistemas foram homogeneizados por agitação manual vigorosa e foram mantidos em repouso por 12 h. Após esse período, foram obtidas fotografias das misturas. A Tabela 2 mostra o conteúdo de cada um dos frascos utilizados para as misturas dos experimentos de heterocoagulação.

TABELA 2 – VOLUMES DE DISPERSÃO DE MWCNT, DE SOLVENTE E DE SOLUÇÃO DE BTOA EMPREGADOS NOS EXPERIMENTOS DE HETEROCOAGULAÇÃO.

Frasco	MWCNT no solv. 1 / mL	MWCNT no solv. 2 / mL	Solv. 1 / mL	Solv. 2 / mL	BTOA no solv. 1 / mL	BTOA no solv. 2 / mL
A	5,0	-	5,0	-	-	-
B	-	5,0	-	5,0	-	-
C	2,5	2,5	2,5	2,5	-	-
D	5,0	-	-	-	5,0	-
E	-	5,0	-	-	-	5,0
F	2,5	2,5	-	-	2,5	2,5

Solv. significa solvente; Solvente 1 / Solvente 2 = THF / Clorofórmio; THF / Isopropanol; THF / NMP; Clorofórmio / Isopropanol; Clorofórmio / NMP; Isopropanol / NMP.

3.5 PURIFICAÇÃO DE SOLVENTES POR DESTILAÇÃO E DISPERSÃO DE MWCNT

Foram preparadas algumas dispersões de MWCNT em solventes purificados para avaliar o efeito de impurezas na formação de cargas elétrica na superfície do material. 50 mL de clorofórmio ou THF foram destilados duas vezes consecutivas

em um sistema de microdestilação com balão de fundo redondo de 100 mL. Em todas as destilações, a taxa de gotejamento foi mantida constante em 1 gota a cada 3 s e foi mantida pressão ambiente.

Foram preparadas quatro dispersões concentradas, duas em clorofórmio e duas em THF, ambos utilizados sem purificação ou duplamente destilados. Para as dispersões, 0,2 mg de MWCNT foram adicionados em um béquer de 50 mL juntamente com 20 mL de solvente. A mistura foi sonicada em ultrassom de sonda com banho de gelo durante 10 min, em ciclos de 50 s ligado seguido de 10 s desligado, com amplitude de 40 %. Essas dispersões concentradas foram adicionadas a frascos de vidro de 12 mL e foram adquiridas fotografias dessas amostras após 12 h. As amostras concentradas foram nomeadas por MWCNT-c seguido do solvente e da procedência deste, por exemplo, MWCNT-c-THF-d e MWCNT-c-clorofórmio-nd para designar as amostras preparadas com THF destilado e com clorofórmio não destilado respectivamente.

3.6 DISPERSÕES DE MWCNT EM THF DESTILADO OU SOLUÇÃO DE FENÓIS

Foram preparadas algumas soluções de diferentes fenóis em THF destilado para avaliar o efeito do fenol na estabilização dos nanotubos de carbono. Foram adicionados 0,5 mg de MWCNT em um balão de fundo redondo de 100 mL e 10 mL de THF destilado ou de solução 1×10^{-3} mol L⁻¹ de um composto fenólico preparada em THF destilado. A mistura foi tratada em ultrassom de banho refrigerado com porções de gelo durante 1 h e foi mantida em repouso por 12 h. Em seguida, foram adquiridas fotografias das amostras. Quatro misturas foram preparadas, uma com THF purificado e três com soluções de fenóis preparadas em THF purificado, contendo fenol, BHT ou hidroquinona.

3.7 DISPERSÕES DE MWCNT EM SOLUÇÕES DE BHT

Foram preparadas algumas soluções de BHT em diferentes solventes para avaliar o efeito do solvente na estabilização dos nanotubos de carbono. Foram adicionados 0,2 mg de MWCNT em um balão de fundo redondo de 100 mL e 20 mL de solução 1×10^{-3} mol L⁻¹ de BHT. A mistura foi tratada em ultrassom de banho refrigerado com porções de gelo por 30 min e foi mantida em repouso por 12 h. Em

seguida, foram adquiridas fotografias das amostras. Cinco solventes foram utilizados no preparo de soluções de BHT: etanol, éter etílico, acetonitrila, tolueno e acetona.

3.8 PREPARAÇÃO DE DISPERSÕES AQUOSAS DE NANOTUBOS DE CARBONO SEM ADIÇÃO DE PASSIVANTES E SEM MODIFICAÇÕES SUPERFICIAIS E EXPERIMENTO DE HOMOCOAGULAÇÃO

Tanto os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) quanto os de paredes simples (SWCNT-A e SWCNT-H) foram dispersos seguindo o mesmo procedimento. THF utilizado na dispersão dos materiais foi destilado em um sistema de microdestilação à pressão ambiente e coletando-se 1 gota a cada 3 s.

Nanotubos de carbono foram adicionados a um balão de fundo redondo de 100 mL (0,5 mg de MWCNT ou SWCNT-H e 0,2 mg de SWCNT-A), juntamente com solução de BHT em THF destilado (10 mL de solução 5×10^{-4} mol L⁻¹ para MWCNT ou 20 mL de solução 1×10^{-3} mol L⁻¹ para SWCNT-A e SWCNT-H). A mistura foi tratada em ultrassom de banho refrigerado com a adição de pequenas porções de gelo, e os balões foram mantidos totalmente imersos no banho. MWCNT foram sonicados por 1 h e os dois SWCNT por 3 h. Depois da sonicação dos materiais em THF contendo BHT, 100 mL de água deionizada foram adicionados rapidamente ao balão de fundo redondo e a mistura foi filtrada logo em seguida em papel de filtro e coletada em outro balão de fundo redondo de 100 mL e tapado com septo de borracha. O filtrado foi purgado com ar atmosférico por 48 h com fluxo aproximando de 1 L min⁻¹ para eliminar a maior parte do THF e o fluxo de ar foi mantido acima da superfície do líquido. As dispersões foram nomeadas de acordo com o material seguido de “H₂O”, por exemplo, SWCNT-A-H₂O é referente à dispersão aquosa preparada com os nanotubos de paredes simples SWCNT-A. Foi preparada uma amostra sem nanotubos de acordo com o mesmo procedimento adotado para dispersar o sólido MWCNT, e esta amostra controle foi nomeada por BHT-H₂O-B.

A dispersão MWCNT-H₂O foi testada em um experimento de homocoagulação com soluções de cloreto de sódio para a determinação da concentração crítica de coagulação (CCC). Em um frasco de vidro de 10 mL, foram adicionados 4,5 mL de MWCNT-H₂O juntamente com 4,5 mL de soluções de cloreto

de sódio de concentrações iguais a 2×10^{-5} , 2×10^{-4} , 2×10^{-3} , 2×10^{-2} and 2×10^{-1} mol L⁻¹, resultando em misturas com cloreto de sódio de concentrações iguais à metade dos valores iniciais. As misturas foram agitadas manualmente, mantidas em repouso por 12 h e foram adquiridas fotografias das misturas após esse período.

3.9 DETECÇÃO DE PRODUTOS DE OXIDAÇÃO DE BHT POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (GC-MS)

Foram preparadas duas amostras contendo alta concentração de BHT para análise por GC-MS. Brevemente, 5,0 mg de MWCNT foram adicionados a um balão de fundo redondo de 100 mL junto com 50 mL de solução 1×10^{-2} mol L⁻¹ de BHT em THF destilado. A mistura foi sonicada por 1 h em ultrassom de banho refrigerado com pequenas porções de gelo. Em seguida, a suspensão foi transferida para um béquer de 50 mL, 10 mL de água deionizada foram adicionados ao béquer e a mistura foi aquecida a 353 K em chapa de aquecimento. Após a secagem de todo líquido, o béquer com sólido foi seco em estufa a 343 K por 30 min. A amostra foi resfriada até a temperatura ambiente e então foram adicionados 20 mL de éter etílico. A mistura foi misturada com espátula para remover o material aderido ao béquer e foi filtrada em papel de filtro. O extrato em éter etílico foi analisado por GC-MS.

O mesmo procedimento foi adotado para a preparação de uma amostra similar sem a adição de nanotubos de carbono. As amostras foram denominadas por MWCNT-THF/BHT-H₂O e THF/BHT-H₂O, com e sem nanotubos de carbono respectivamente.

3.10 DISPERSÕES CONCENTRADAS DE MWCNT PARA ESPECTROSCOPIA RAMAN *IN SITU*

Dispersões concentradas de MWCNT em solventes orgânicos e em água foram preparadas para as análises Raman seguindo os procedimentos anteriores. Para as dispersões orgânicas, 0,5 mg de MWCNT foram adicionados em um béquer de 50 mL juntamente com 20 mL de solvente. A mistura foi sonicada em ultrassom de sonda com banho de gelo durante 15 min, em ciclos de 59 s ligado

seguido de 59 s desligado e com amplitude de 40 %. As amostras foram nomeadas por MWCNT-clorofórmio-R ou MWCNT-THF-R de acordo com o solvente utilizado. Uma dispersão aquosa de MWCNT foi preparada para medidas de espectroscopia Raman segundo o procedimento descrito anteriormente, utilizando-se 20 mL de solução 5×10^{-4} mol L⁻¹ de BHT em THF ao invés de apenas 10 mL e mantendo-se todos os outros parâmetros constantes. Essa amostra foi denominada de MWCNT-H₂O-R. Os espectros Raman das dispersões orgânicas foram obtidos logo após o tratamento de ultrassom para evitar evaporação do solvente.

3.11 ESPECTROSCOPIA RAMAN *IN SITU* DE DISPERSÕES DE NANOTUBOS DE CARBONO

Os espectros Raman *in situ* das dispersões de nanotubos foram coletados segundo o procedimento da literatura^[76,112]. As dispersões de MWCNT foram analisadas com laser verde ($\lambda = 514,5$ nm). Os espectros das dispersões e dos solventes puros foram adquiridos com as mesmas condições experimentais, potência constante, faixa espectral de 1000 a 2000 cm⁻¹, lente objetiva de 20x e ajustando o foco pouco abaixo da interface líquido-ar. As amostras SWCNT-A-H₂O e SWCNT-H-H₂O foram analisadas também com laser vermelho ($\lambda = 632,8$ nm). Os espectros das dispersões e dos solventes puros foram adquiridos com as mesmas condições experimentais, potência constante, faixa espectral de 130 a 2000 cm⁻¹, lente objetiva de 20x e o foco foi ajustado abaixo da interface líquido-ar. Para as análises das dispersões de nanotubos de paredes simples não foi necessário preparar dispersões concentradas porque as bandas Raman desses materiais apresentam intensidades maiores que as bandas da amostra de paredes múltiplas MWCNT.

Todos os espectros foram normalizados de 0 a 1 e o espectro do respectivo solvente foi subtraído do espectro da dispersão, resultando em um espectro subtraído que apresenta as bandas características dos nanotubos de carbono. Foi feita a correção de linha base dos espectros subtraídos e as bandas foram tratadas com funções Lorentzianas. Espectros dos solventes orgânicos foram coletados com 10 acumulações de 30 s cada, os espectros da água pura, das dispersões orgânicas e aquosas de MWCNT e das dispersões aquosas de SWCNT-A e

SWCNT-H foram adquiridos com 200 acumulações de 30 s cada com os respectivos lasers.

3.12 PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS INTERFACIAIS EM DIFERENTES INTERFACES LÍQUIDO-LÍQUIDO A PARTIR DE DISPERSÕES ORGÂNICAS DE MWCNT

Os filmes finos interfaciais foram preparados segundo o procedimento proposto pelo GQM-UFPR^[48,94]. 0,2 mg de MWCNT foram adicionados a um Erlenmeyer de 50 mL juntamente com 20 mL do respectivo solvente dispersante. A mistura foi sonicada em banho durante 1 h refrigerado com pequenas porções de gelo. 30 mL de um segundo solvente imiscível com o dispersante foram adicionados a um balão de fundo redondo de 50 mL limpo de acordo com o procedimento do Anexo 3 e foi feita agitação de 2500 rpm. Após a sonicação, a mistura do Erlenmeyer foi adicionada ao balão de fundo redondo sob agitação, que foi mantida a 2500 rpm por 24 h. Ao desligar-se a agitação foi observada a separação de fases e, em algumas misturas, a migração do material para a interface líquido-líquido sob a forma de filme fino e semitransparente.

Os filmes finos interfaciais foram depositados em diferentes substratos. Em um béquer de 50 mL foi adicionada uma haste de vidro no formato de “L” com os substratos em cima da base da haste. Entre 15 e 20 mL do líquido que constitui a fase inferior da mistura L/L contendo o filme na interface foi transferida do balão de fundo redondo para o béquer contendo os substratos, volume suficiente para cobri-los, e aproximadamente 2 mL do líquido da fase superior foram transferidos para formar uma interface líquido-líquido dentro do béquer. Em seguida, aproximadamente 5 mL da fase inferior e 15 mL da fase superior do balão de fundo redondo foram descartadas. A mistura de solventes resultante, juntamente com o sólido que estava na interface, foram agitados manualmente e vertidos no béquer. Parte de ambos os solventes foi descartada, restando aproximadamente 15 mL de fase inferior e aproximadamente 1 mL da fase superior no béquer com os substratos. Após atingir o repouso, o sistema líquido inferior/filme/líquido superior se auto-organizou no béquer da mesma forma que estava organizado no balão. A haste de vidro foi retirada do béquer, lentamente, na direção vertical para que o filme fino interfacial fosse depositado nos substratos de maneira homogênea. Os

filmes depositados sobre os substratos foram secos durante 30 min dentro da capela sob fluxo de ar, em estufa a 343 K por 30 min e a 373 K por 2 h. As amostras foram nomeadas segundo a dispersão de MWCNT empregada seguida pelo segundo solvente empregado para criar a mistura bifásica, por exemplo MWCNT-tolueno/água.

A Tabela 3 mostra as 25 diferentes misturas líquidas utilizadas na preparação dos filmes finos, dentre misturas aquoso-orgânico e orgânico-orgânico. No caso específico de misturas orgânico-orgânico, a dispersão de MWCNT no solvente *A* e mistura com solvente *B* produz resultado diferente da dispersão no solvente *B* e mistura com *A*, que resultou em 37 experimentos diferentes.

TABELA 3 – MISTURAS LÍQUIDAS BIFÁSICAS TESTADAS NA PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS INTERFACIAIS A PARTIR DE DISPERSÕES ORGÂNICAS DE MWCNT.

Dispersante / segundo solvente	Dispersante / segundo solvente	Dispersante / segundo solvente
Tolueno / água	Formamida / hexano	Cicloexano / formamida
Cicloexano / água	Formamida / cicloexano	Cicloexano / DMF ^A
Hexano / água	Formamida / tolueno	Cicloexano / etilenoglicol
Clorofórmio / água	Formamida / clorofórmio	Hexano / DMF ^A
Hexadecano / água	DMF ^A / hexano	Hexano / formamida
Isooctano / água	DMF ^A / cicloexano	Hexano / etilenoglicol
Éter etílico / água	NMP ^B / hexano	Hexano / NMP ^B
Anilina / água	Etilenoglicol / hexano	Clorofórmio / etilenoglicol
Cicloexanol / água	Etilenoglicol / cicloexano	Clorofórmio / glicerol
Benzeno / água	Etilenoglicol / clorofórmio	Clorofórmio / formamida
Cicloexeno / água	Glicerol / clorofórmio	Tolueno / formamida
Nitrobenzeno / água	Cicloexano / acetonitrila	Acetonitrila / cicloexano
Benzaldeído / água		

^ANMP: 1-metil-2-pirrolidona; ^BDMF: N,N'-dimetilformamida.

3.13 PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS INTERFACIAIS EM DIFERENTES INTERFACES LÍQUIDO-LÍQUIDO A PARTIR DA DISPERSÃO MWCNT-H₂O

A preparação de filmes finos a partir da dispersão aquosa MWCNT-H₂O seguiu o mesmo procedimento para todas as misturas líquidas bifásicas. Em um balão de fundo redondo de 50 mL, foram adicionados 30 mL de dispersão aquosa e foi feita agitação de 2500 rpm. Em seguida, foram adicionados 20 mL de solvente imiscível com água e a agitação foi mantida por 24 h. Novamente, ao desligar-se a agitação foi observada a separação de fases e, em algumas misturas, a migração

do material para a interface líquido-líquido sob a forma de filme fino e semitransparente.

A deposição das misturas que formaram filmes finos foi feita segundo o procedimento escrito no item anterior. As amostras também foram nomeadas segundo a dispersão aquosa empregada seguida pelo segundo solvente empregado para criar a mistura bifásica, por exemplo MWCNT-H₂O/tolueno. Para a dispersão de MWCNT-H₂O foram testados treze solventes e as diferentes misturas utilizadas no procedimento estão mostradas na Tabela 4, juntamente com os respectivos valores de tensão interfacial entre os líquidos encontrados na literatura^[113–115].

TABELA 4 – MISTURAS LÍQUIDAS BIFÁSICAS TESTADAS NA PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS INTERFACIAIS DE MWCNT-H₂O COM OS RESPECTIVOS VALORES DE TENSÃO INTERFACIAL (γ_{AB}) OBTIDOS DA LITERATURA^[113–115].

Dispersante / segundo solvente	γ_{AB} / mJ m⁻²	Dispersante / segundo solvente	γ_{AB} / mJ m⁻²
Água / tolueno	35,4	Água / nitrobenzeno	25,2
Água / benzeno	33,8	Água / clorofórmio	30,8
Água / hexano	49,7	Água / cicloexanol	3,7
Água / cicloexano	50,0	Água / anilina	6,9
Água / isooctano	50,1	Água / éter etílico	10,7
Água / hexadecano	53,3	Água / benzaldeído	15,5

3.14 PREPARAÇÃO DE SAL DE FULERENO C₆₀ COM POTÁSSIO METÁLICO E DISSOLUÇÃO EM THF

Todos os sais ou compostos de intercalação com potássio foram preparados e solubilizados em uma *glove box* preenchida com argônio e com pressão parcial de oxigênio máxima de 0,4 ppm. Foi preparado um composto de fulereno C₆₀ e potássio metálico com estequiometria KC₆₀, empregando-se o método descrito para a intercalação do grafite com potássio^[17,30]. Brevemente, em um frasco de vidro de 2 mL foram adicionados 8,8 mg de potássio e 162,2 mg de C₆₀. A mistura sólida foi aquecida a 453 K em placa de aquecimento, e a homogeneização foi feita com espátula de aço inoxidável durante os primeiros 5 min e em intervalos de 10 a 15 min nos próximos 55 min, totalizando 1 h de aquecimento.

Em um frasco de vidro de 20 mL, foram adicionados 4 mg de KC₆₀ e 20 mL de THF anidro, sem estabilizante (C = 0,5 mg mL⁻¹) e recém destilado em *glove box*

sob atmosfera de argônio. A mistura foi mantida em contato por 15 min, agitando-se manualmente a cada 3 ou 4 min. KC_{60} é solúvel em THF, a solução apresenta coloração vermelho escuro, e é composta por cátions potássio e ânions fulerenos, chamada de solução de fulerenetos. As amostras foram denominadas por KC_{60} e KC_{60} -THF para designar o sólido e a solução em THF respectivamente.

3.15 PREPARAÇÃO DE DISPERSÕES AQUOSAS DE FULERENO A PARTIR DE DISPERSÕES DE FULERENETO

Dispersões aquosas de fulerenos foram preparadas a partir do procedimento adaptado da literatura e utilizado para preparar dispersões aquosas de grafeno^[74]. Após a dissolução de 15 min, a solução de fulereneto foi removida da *glove box*, aberta ao ar atmosférico e borbulhada 4 vezes com pipeta de Pasteur para promover a oxidação. Após a oxidação, a solução de KC_{60} torna-se marrom e essa amostra foi nomeada por KC_{60} -THF-oxi. Logo após a oxidação, a solução de fulereneto foi adicionada a frascos de vidro contendo água deionizada em diferentes proporções. As misturas foram mantidas abertas em uma capela com fluxo de ar por 2 dias para a evaporação do THF. Foram utilizados 2,00, 3,75, 6,00 ou 8,00 g de solução de fulereneto e 16,00, 15,00, 12,00 ou 8,00 g de água respectivamente, que resultaram nas proporções 1:8, 1:4, 1:2 e 1:1 (fulereneto:água) respectivamente. As dispersões aquosas foram denominadas por KC_{60} -H₂O seguidas da proporção utilizada, por exemplo, KC_{60} -H₂O-1:1.

3.16 PREPARAÇÃO DE COMPOSTO DE INTERCALAÇÃO DE GRAFITE COM POTÁSSIO METÁLICO E DISSOLUÇÃO EM THF

Os compostos de intercalação foram preparados e solubilizados em uma *glove box* preenchida com argônio e com pressão parcial de oxigênio máxima de 0,4 ppm. O composto de intercalação de estequiometria KC_8 foi preparado a partir da mistura de grafite com potássio de acordo com o procedimento da literatura^[17,30]. Em um frasco de vidro de 20 mL, foram adicionados 106 mg de potássio com 261 mg de grafite. A mistura foi aquecida em uma chapa de aquecimento a 453 K e a homogeneização foi feita com espátula de aço inoxidável. A mistura foi homogeneizada com espátula a cada 15 min durante 1 h e a cada hora por mais 4

h, totalizando 5 h de aquecimento. A coloração dourada característica do composto KC_8 aparece poucos minutos após o início do aquecimento, desse modo a homogeneização inicial é a etapa crítica da síntese.

A dissolução do composto KC_8 também foi conduzida segundo a literatura^[30,74,116]. Em um Erlenmeyer de 250 mL, foram adicionados 500 mg de KC_8 e 100 mL de THF anidro sem estabilizante ($C = 5 \text{ mg mL}^{-1}$) e recém destilado em *glove box* sob atmosfera de argônio. A mistura foi mantida a 130 rpm e a agitação foi feita com barra de agitação recoberta por vidro (45 mm x 8 mm). Depois de 5 dias, a mistura foi centrifugada em tubos de vidro a 2800 rpm por 20 min e o sobrenadante foi recolhido e utilizado posteriormente. O sobrenadante amarelo é uma solução de polieletrólito formada por cátions potássio e folhas de grafeno negativamente carregada, denominada por grafeneto.

3.17 PREPARAÇÃO DE DISPERSÕES AQUOSAS DE GRAFENO A PARTIR DA SOLUÇÃO DE GRAFENETO

Dispersões aquosas de grafeno não modificado e não passivado conhecidas como “eau de graphene” foram preparadas a partir do procedimento adaptado da literatura^[30,74]. Após a centrifugação dentro da *glove box*, a solução de grafeneto é transferida para frascos de vidro de 20 mL tampados, e então removida da *glove box*. Esse frasco é então aberto e ar atmosférico é borbulhado 4 vezes com pipeta de Pasteur para oxidar a solução, que se torna então cinza escuro. Em um outro frasco de vidro de 20 mL, foram adicionados 15,00 g de água deionizada e degasada e 3,75 g de solução de grafeneto recém oxidada (proporção 1:4 em massa de solução de grafeneto e água). Essa mistura foi mantida em capela com fluxo de ar por 4 dias para promover a evaporação do THF. Tipicamente, 20 mL de solução oxidada de grafeneto são suficientes para preparar quatro frascos de dispersão aquosa. A amostra foi denominada por grafeno- H_2O . A degasagem da água foi conduzida com bomba de vácuo por 20 min e com agitação de 200 a 300 rpm feita com agitador de PTFE para facilitar a nucleação de bolhas.

3.18 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DISPERSÕES AQUOSAS DE FULERENO C₆₀ E DE GRAFENO PREPARADAS A PARTIR DOS COMPOSTOS DE INTERCALAÇÃO COM POTÁSSIO

As concentrações das dispersões foram determinadas por gravimetria. Entre 10 e 40 mL de dispersão foram adicionados a um Béquer de 50 mL e a amostra foi seca em estufa a 373 K. A massa do resíduo sólido foi mensurada em balança analítica. Então, água deionizada foi adicionada até completar o volume inicial e o pH da mistura foi medido com pHmetro. Em todos os casos, o pH final após a secagem é maior que o pH inicial devido à formação de hidróxido de potássio. Com base nos valores de pH e na massa molar do hidróxido de potássio, a massa de hidróxido no sistema foi estimada e descontada da massa residual da dispersão. Desse modo foram obtidos valores de concentração em termos da massa de carbono nas dispersões.

3.19 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE FULERENOS C₆₀ PARA RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (NMR) E PARA RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (EPR)

Amostras para NMR foram preparadas a partir dos resíduos secos das soluções de fulerenetos em THF. Brevemente, 4 mg de KC₆₀ foram adicionados em frascos de vidro e dissolvidos com 20 mL de THF dentro de *glove box*. Após 15 min de contato para a dissolução, a amostra foi removida da *glove box* e borbulhada com ar atmosférico. Em seguida, o frasco foi mantido aberto por 12 h dentro de uma capela com fluxo de ar para secar o THF, obtendo-se um resíduo sólido ao final do processo. Então, 750 µL de tolueno deuterado foram adicionados ao frasco e o sobrenadante foi recolhido para análise. O resíduo remanescente foi deixado aberto em capela com fluxo de ar para evaporar o tolueno por 15 min e, em seguida, 1 mL de água deuterada foi adicionado e o sobrenadante foi recolhido para análise.

Amostras concentradas contendo KC₆₀ foram preparadas para EPR segundo os procedimentos descritos anteriormente. Brevemente, 20 mg de KC₆₀ foram adicionados a um frasco de vidro de 20 mL juntamente com 2 mL de THF não estabilizado destilado em *glove box* sob atmosfera de argônio. A mistura foi agitada manualmente e mantida em repouso em *glove box* por 30 min. Então, parte

do sobrenadante foi transferido para um tubo de quartzo e selado em condições inertes (amostra 1b). Foram preparadas duas dispersões para EPR, em THF e em água. Em um frasco de vidro de 20 mL, foram adicionados 100 mg de KC_{60} e 10 mL de THF destilado. A mistura foi agitada manualmente e mantida em repouso por 15 min. Em seguida, foi removida da *glove box* e borbulhada com ar atmosférico e pipeta de Pasteur de vidro para promover a oxidação da solução. Parte do sobrenadante foi transferido para tubos de quartzo e selado (amostra 1c). O restante do sobrenadante foi transferido para água em proporção de 1:1 e a mistura foi mantida aberta em capela por 12 h para a evaporação do THF e, em seguida, transferida para tubos de quartzo (amostra 1d).

3.20 PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS INTERFACIAIS A PARTIR DE DISPERSÕES AQUOSAS DE FULERENO C_{60} E GRAFENO

Foram preparados alguns filmes finos com as dispersões aquosas de grafeno e de fulereno misturadas com solventes imiscíveis como hexano, tolueno, clorofórmio ou éter etílico. Brevemente, em um balão de fundo redondo de 50 mL foram adicionados 20 mL de água deionizada e 20 mL de tolueno ou hexano. A mistura foi mantida em agitação a 1500 rpm. Em seguida, 10 mL de dispersão aquosa de grafeno ou de dispersão de fulereno (amostra de proporção 1:4) foram adicionados à mistura e a agitação foi mantida por 24 h. Após cessar a agitação, observou-se a separação de fases e a formação dos filmes finos na interface líquido-líquido. O material foi transferido para Béquer de 50 mL contendo substratos e depositado conforme descrito anteriormente. Os filmes finos foram denominados de acordo com a dispersão aquosa e solvente utilizados, por exemplo, $\text{KC}_{60}\text{-H}_2\text{O-1:4/tolueno}$ ou grafeno- $\text{H}_2\text{O/hexano}$. Foram preparados filmes de grafeno com os quatro solventes orgânicos mencionados e filme de fulereno com tolueno.

3.21 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE MWCNT E DE SWCNT (GQM E DQ-UFPR)

Os espectros de UV-Vis foram obtidos em um espectrômetro da marca Shimadzu, modelo UV-2450, com resolução de 0,5 nm, entre 200 e 800 nm para

as dispersões e entre 200 e 900 nm para os filmes finos. Os brancos de absorbância foram feitos com ar.

As análises termogravimétricas (TGA) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram conduzidas em um analisador térmico TA-Instruments modelo SDT Q600 sob atmosfera de ar sintético, entre 298 K e 1273 K e com taxa de aquecimento de 5 K min⁻¹.

As medidas de eletrocinética foram feitas em um potenciostato Metrohm, modelo Autolab, empregando-se um método de potenciometria galvanostática que consistiu na aplicação de uma corrente elétrica constante de 10 mA durante 1 h e de -10 mA durante a hora seguinte. Foram utilizados fios de platina como eletrodo de trabalho e contra-eletrodo e o eletrodo de referência foi acoplado ao contra-eletrodo.

Análises de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS) foram conduzidas em um equipamento Shimadzu, modelo GCMS-QP2010 Ultra, com coluna capilar RTX-5 da marca J&W Scientific (0,25 mm x 0,25 mm x 30 m). Cromatografia gasosa (GC) foi conduzida entre 323 K e 543 K (10 K min⁻¹), utilizando gás He como fase móvel (1 mL min⁻¹). Espectrometria de massas (MS) foi conduzida com ionização por impacto de elétrons a 70 eV. Para as amostras de THF e THF bidestilado foi conduzida cromatografia gasosa no modo *split* e a detecção por MS foi iniciada 3,5 min após a injeção da amostra para que o solvente fosse eliminado. Cada uma das duas amostras contendo alta concentração de BHT foram analisadas de dois modos diferentes, uma análise iniciando a detecção após 3,5 min da injeção da amostra com taxa de *split* de 30 para eliminar o solvente e detectar apenas BHT, e outra análise iniciando a detecção após 12 min no modo *splitless* para detectar outros compostos além do BHT que estão em baixas concentrações.

Os espectros Raman foram coletados em um espectrômetro Renishaw, acoplado a um microscópio ótico Olympus e operando com laser vermelho de He-Ne ($\lambda = 632,8$ nm; 1,96 eV) ou com laser verde de Ar⁺ ($\lambda = 514,5$ nm; 2,41 eV). As amostras de MWCNT sólido (pó) e os filmes finos preparados com essa amostra depositados sobre vidro foram analisados com laser verde, e as amostras de SWCNT-A e SWCNT-H foram analisadas com os dois lasers. Os espectros das amostras sólidas foram adquiridos com lente objetiva de 50x. As amostras sólidas foram analisadas entre 130 e 4000 cm⁻¹, com 5 acumulações de 30 s e 25 % de

potência para MWCNT e 2 acumulações de 10 s para ambas amostras de SWCNT em ambos lasers, sendo que com laser verde foi utilizada potência de 25 % e com laser vermelho 100 %.

Espectros de fotoluminescência foram coletados em um espectrômetro Horiba, modelo Fluorolog, com as dispersões aquosas em cubeta de quartzo e filmes finos depositados em substratos de quartzo. Amostras preparadas com SWCNT-A foram excitadas em 457, 582 e 660 nm e as amostras de SWCNT-H foram excitadas em 457 e 740 nm. Todos os espectros foram coletados 20 nm após o comprimento de onda de excitação até 900 nm.

Medidas de potencial zeta foram conduzidas a 298 K em um equipamento Malvern, modelo Zeta Sizer Nano series, empregando-se o modelo de Smoluchowski, utilizada para altos valores de razão κa (dispersões aquosas apresentam altos valores de κa porque a concentração iônica é relativamente alta), e para cada amostra foram feitas três medidas com 20 acumulações por medida. As medidas foram conduzidas em triplicata com 20 acumulações por medida.

As medidas de espalhamento de luz dinâmico foram realizadas em um equipamento da marca Microtrac, modelo Nanotrak 150, utilizando laser vermelho para a detecção e empregando os solventes puros como brancos de espalhamento. As análises foram conduzidas em triplicata com 5 acumulações por medida.

As medidas de resistividade de folha foram realizadas com um equipamento de quatro pontas da marca Jandel Universal Probel, com espaçamento entre as pontas de 1,0 mm, pressão de 10 mN por ponta e valores de correntes elétrica entre 10 nA e 1 μ A. Cada filme fino depositado sobre substrato teve a resistividade de folha medida em sete regiões diferentes de cada amostra.

As análises de microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram obtidas com um microscópio Tescan, modelo MIRA3 FEG-SEM, operando com voltagem de 10 kV e 5 mm de distância de trabalho. As imagens foram coletadas utilizando-se um detector de elétrons secundários (SE) posicionado próximo ao feixe incidente (*In-beam*). As amostras de filmes finos foram depositadas sobre substratos de silício, fixadas nos porta amostras com fita adesiva dupla-face de carbono e o contato elétrico foi feito com fita adesiva de cobre fixada entre o porta amostra e o filme.

3.22 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE GRAFENO E DE FULERENO C₆₀ (NTG E CRPP-UNIVERSIDADE DE BORDEAUX)

Espectros de UV-Vis-NIR foram adquiridos em um espectrômetro Perkin-Elmer, modelo Lambda 950, entre 200 e 1300 nm. Dispersões aquosas de fulereno foram analisadas em cubeta de quartzo de 10 mm e amostras em THF foram analisadas em cubeta de 2 mm. Os brancos de absorbância foram adquiridos com os respectivos solventes.

Espectros de UV-Vis de amostras de grafeno e das amostras de filmes finos de grafeno e de fulerenos depositadas sobre vidro foram adquiridos em um equipamento Jasco, modelo V-730, entre 200 e 900 nm. As dispersões de grafeno foram analisadas em cubetas de quartzo de 10 mm e o branco de absorbância foi feito com água. Para os filmes finos, o branco de absorbância foi feito com ar.

Espectros Raman foram adquiridos em um espectrômetro Horiba Jobin Yvon, utilizando laser verde (2,33 eV, 532 nm), detecção com câmera de CCD e a calibração foi feita com HOPG em 1582 cm⁻¹. Amostras sólidas de fulerenos e derivados foram analisadas em capilares de vidro, com 1 acumulação de 1 s de tempo de integração, 0.13 mW de potência e lente objetiva de 50 x. Dispersões aquosas de grafeno foram analisadas em cubeta de quartzo de 10 mm, com 100 acumulações de 20 s de tempo de integração, 1.3 mW de potência e lente objetiva de 20x (acessório “Macro” para cubeta).

Medidas de potencial zeta e espalhamento de luz dinâmico (DLS) foram feitas em um equipamento Malvern, modelo Zeta Sizer Nano series (Nano-ZS) à 298 K e tempo de equilíbrio de 120 s antes de cada análise. Foram feitas três medidas por amostra e entre 10 e 15 escaneamentos por medida. As medidas de potencial zeta foram realizadas empregando-se o modelo de Smoluchowski e medidas de zeta em THF foram conduzidas com acessório Dip cell Kit Zen 1002 e com uma cubeta de quartzo.

Espectroscopia de infravermelho (IR) foi realizada em um espectrômetro Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700, no modo iTR entre 650 e 4000 cm⁻¹.

Difração de raios X (XRD) foi realizada em um difratômetro Rigaku Nanoviewer (XRF micro gerador, MicroMax007HF), com um anodo rotativo de 1200 W acoplado a espelho confocal Max-FluxOsmic Mirror (Applied Rigaku Technologies, Austin, EUA) e um detector plano MAR345 (MARResearch,

Norderstedt, Alemanha) montado a uma distância de 156 mm após as amostras, com ângulos 2θ entre 0,9 e 48°. As amostras foram analisadas dentro de capilares de vidro.

Análise elementar foi conduzida em um equipamento Appareil Flashsmart Thermofisher, a 1223 K, e a detecção foi conduzida por cromatografia gasosa utilizando He como fase móvel (140 mL min^{-1}) e injeção a 338 K.

Experimentos de eletrocinética foram conduzidos com uma fonte de corrente elétrica, operando entre nA e μA e mantendo-se a voltagem nominal constante e igual a 100 V. As dispersões de grafeno e fulerenos em THF foram preparadas conforme descrito anteriormente, transferidas para béqueres de 50 mL e a corrente elétrica foi aplicada com o auxílio de eletrodos de platina. Foram adquiridas fotografias antes e 15 min após a aplicação de corrente.

Medidas de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foram realizadas em um espectrômetro Bruker Elexys E500 em banda X. Os experimentos foram conduzidos em temperatura ambiente e as condições experimentais foram adaptadas para evitar *overmodulation* (amplitude de 0,1 G) ou saturação (potência de micro-ondas de 0,13 mW). A intensidade do sinal foi obtida após integração e normalização com padrão, considerando-se o fator Q da cavidade.

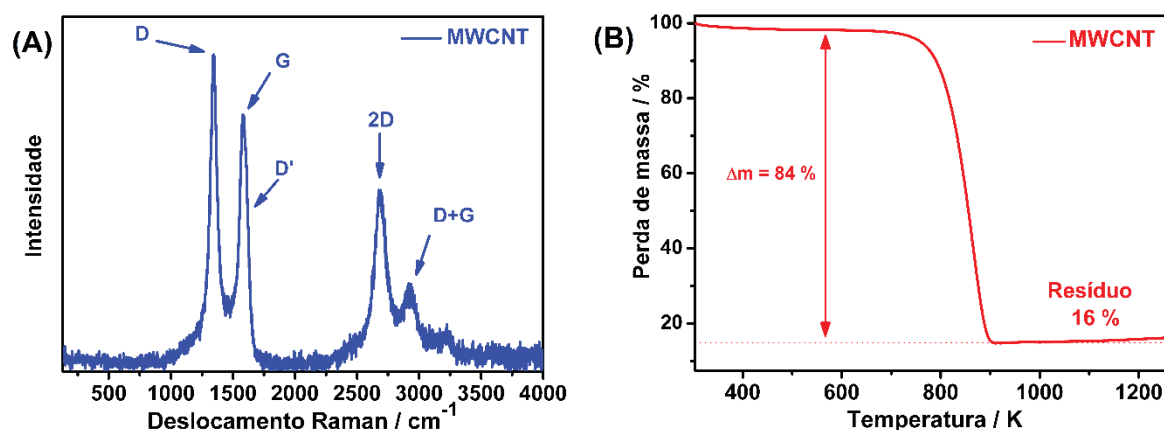
Análises de microscopia de força atômica (AFM) foram conduzidas em um microscópio Bruker, em modo de contato intermitente obtendo-se imagens de topografia e de fase com amostras depositadas sobre Si/SiO_x (300 nm SiO_x).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 EFEITOS DO SOLVENTE E DE IMPUREZAS NA ESTABILIDADE COLOIDAL DE DISPERSÕES ORGÂNICAS DE MWCNT

Cada material de carbono apresenta um perfil característico no espectro Raman com diversas informações estruturais, vibracionais e eletrônicas^[117–119], de modo que o espectro Raman é uma identidade de materiais e nanomateriais de carbono. A Figura 8 (A) apresenta o espectro Raman da amostra MWCNT com a respectiva atribuição das bandas inseridas no gráfico.

FIGURA 8 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO SÓLIDO MWCNT: ESPECTRO RAMAN (A) E CURVAS DE PERDA DE MASSA E DE CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA ABSOLUTA (B).



FONTE: O autor.

O espectro Raman do sólido MWCNT apresenta uma banda com máximo de intensidade em 1577 cm⁻¹, referente ao modo de vibração dos carbonos sp² da rede hexagonal que formam as paredes dos nanotubos e denominada de banda G^[2,118,119]. Essa banda é um modo de fônon duplamente degenerado com simetria E_{2g} no centro da primeira zona de Brillouin e é ativo para redes cristalinas hexagonais formadas por carbonos sp²^[118]. A banda com máximo em 1346 cm⁻¹ é um modo de vibração induzido pela quebra de simetria da rede hexagonal de carbono, como defeitos de bordas ou grupos funcionais, e é chamada de banda D^[117–119]. O modo vibracional com máximo próximo a 1610 cm⁻¹ também é um modo Raman induzido por defeitos denominada por banda D'^[118]. A banda com máximo em 2642 cm⁻¹, denominada por 2D (ou por G'), e é um sobretom da banda D,

contudo o modo 2D é permitido por simetria e aparece mesmo em amostras grafiticas altamente cristalinas e ordenadas, e a banda D+G com máximo em 2905 cm^{-1} é um modo de vibração combinado e é induzido por desordem estrutural^[118].

A elevada intensidade da banda D, a presença de bandas de quebra de simetria como D' e os modos combinados, juntamente com a baixa intensidade da banda G em relação à banda D indicam que o sólido MWCNT apresenta alta concentração de defeitos estruturais, como ligações incompletas nas bordas das folhas de carbono sp^2 (*dangling bonds*) e/ou grupos funcionais.

A pureza e a presença de resíduos no sólido MWCNT foram avaliadas por análise termogravimétrica (TGA) em atmosfera oxidante (Figura 8 (B)). Observa-se apenas uma perda de massa entre 700 e 910 K, exotérmica segundo a curva de DSC, que é refere à combustão da estrutura de carbono sp^2 do material. Segundo Lehman *et al.*^[120], amostras de nanotubos de carbono de paredes simples sofrem decomposição térmica em menores temperaturas que nanotubos de paredes múltiplas, usualmente entre 623 e 773 K e entre 673 e 923 K respectivamente. Além disso, a curva de TGA da Figura 8 (B) mostra massa residual igual a 16 %, referente ao catalisador e suporte do catalisador utilizados na síntese do sólido, e indica que a pureza real do sólido é menor que a nominal, igual a 90 % segundo o fabricante^[121].

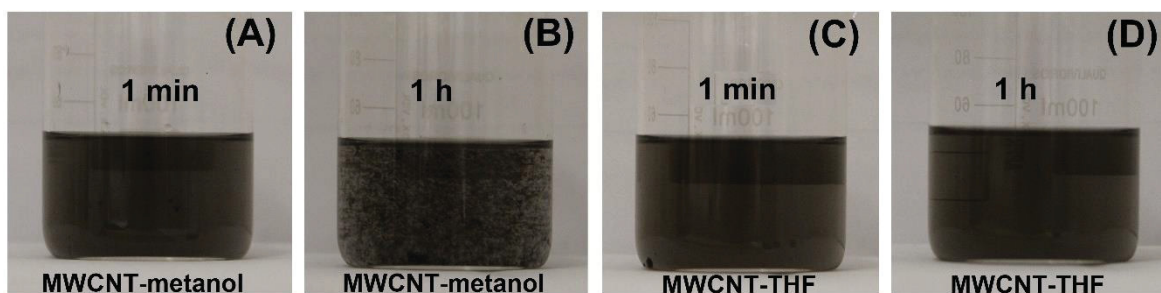
White e colaboradores^[122] conduziram uma extensa caracterização de algumas amostras de nanotubos de carbono de paredes múltiplas comerciais, inclusive do sólido MWCNT utilizado nesse trabalho. A análise de EDX reportada pelos pesquisadores apresenta sinais de ferro e cobalto metálicos e de alumínio associado a oxigênio, que são os catalisadores e o suporte dos catalisadores (Al_2O_3) respectivamente, uma vez que MWCNT é produzido pelo método de deposição química de vapor^[121]. O espectro de XPS reportado pelos mesmos pesquisadores^[122] mostra que o sólido MWCNT apresenta 1,5 % em massa de oxigênio na superfície do material, referente a grupamentos ácidos carboxílicos.

A presença de grupos oxigenados e de outros defeitos na rede de carbonos sp^2 , bem como a presença de resíduos de metais e de óxidos, é relevante para as etapas posteriores do trabalho, porque os defeitos e as impurezas devem contribuir para interações favoráveis com os solventes e para diminuir as interações atrativas entre os nanotubos, características que facilitam a dispersão do sólido em meios líquidos.

Diferentes aplicações de nanotubos de carbono como a preparação de filmes finos condutores necessitam do conhecimento detalhado de propriedades das dispersões precursoras, tais como estabilidade coloidal, tamanho das partículas dispersas, presença ou não de cargas elétricas e/ou passivantes de superfície, entre outras, porque essas características das dispersões influenciam diretamente as propriedades dos materiais e dispositivos finais^[8]. Todas as análises das dispersões de MWCNT discutidas a seguir foram conduzidas imediatamente após o final da sonicação, preparando-se novas dispersões antes de cada análise, segundo os mesmos procedimentos apresentados na seção Experimental.

O primeiro indício de dispersão e estabilização do material disperso é o aspecto visual logo após o término da sonicação e após uma hora em repouso. A Figura 9 mostra fotografias das dispersões MWCNT-metanol (A) e MWCNT-THF (B) obtidas 1 min e 1 h após a sonicação, e exemplificam dispersões instáveis e estáveis respectivamente.

FIGURA 9 – FOTOGRAFIAS DA DISPERSÃO MWCNT-METANOL OBTIDAS 1 min (A) E 1 h (B) APÓS A SONICAÇÃO; FOTOGRAFIAS DA DISPERSÃO MWCNT-THF OBTIDAS 1 min (C) E 1 h (D) APÓS A SONICAÇÃO.



FONTE: O autor

A Figura A1 do Anexo 3 apresenta as fotografias de algumas das dispersões de MWCNT, recém-preparadas e após 1 h em repouso. Todas as fotografias foram obtidas com as dispersões vedadas e mantidas em repouso durante 1 h após a sonicação, para evitar a evaporação dos respectivos dispersantes porque a evaporação poderia concentrar as dispersões e ocasionar instabilidade, bem como para permitir que a agregação ocorresse unicamente pela colisão das partículas dispersas, que estão em constante movimento Browniano^[123,124].

O teste qualitativo demonstrado pelas fotografias das dispersões indica que apenas as dispersões de MWCNT preparadas em isopropanol, clorofórmio,

tetraidrofurano (THF), éter etílico, 1-metil-2-pirrolidona (NMP), N,N'-dimetilformamida (DMF), etilenoglicol e glicerol permaneceram estáveis durante pelo menos 1 h e esses solventes foram capazes de dispersar toda massa de material adicionado. A maioria dos solventes utilizados como dispersantes para MWCNT não formam sistemas estáveis por longos períodos como mostra as fotografias da Figura A1 do Anexo 3. Tanto solventes apolares como tolueno, hexano e cicloexano, pouco polares como acetato de etila e acetona, ou líquidos polares como água, etanol, metanol, formamida e DMSO, não formam dispersões estáveis, o que indica que a alta hidrofobicidade e baixa concentração de grupos funcionais dificultam a dispersão do sólido MWCNT.

A baixa estabilidade de MWCNT em solventes apolares como tolueno, que precipita em menos de 10 min após a sonicação, indica que interações de van der Waals entre as moléculas do solvente e as paredes dos nanotubos de carbono não são capazes de estabilizar o material disperso por longos períodos. Da mesma maneira, a instabilidade das dispersões preparadas em alguns solventes polares indica que a baixa concentração de grupos funcionais presentes na superfície dos NTCs não é suficiente para promover interações intermoleculares fortes com esses solventes e estabilizar suas dispersões. Esses solventes poderiam formar ligações intermoleculares fortes como ligações de hidrogênio com o material, se houvesse grande concentração de grupos funcionais oxigenados na superfície do sólido, como ocorre no óxido de grafeno que apresenta grupos hidroxilas, epóxi e carboxilato e pode ser disperso e estabilizado em vários solventes polares^[125,126].

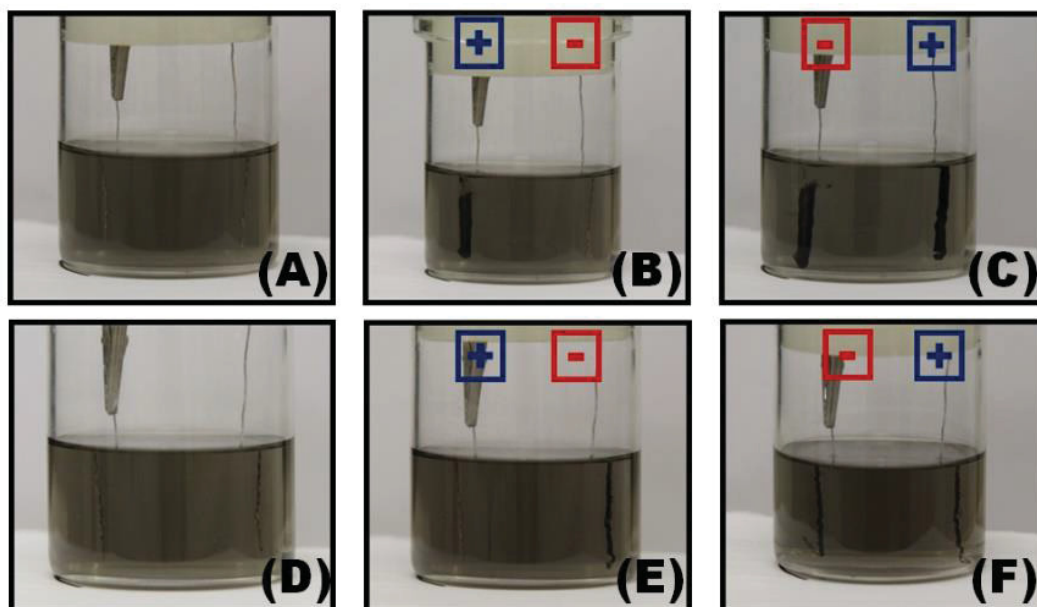
Comparando os resultados obtidos com as predições de estabilização de dispersões descritas por Coleman discutidas na Introdução desse trabalho, nota-se algumas inconsistências, como por exemplo, alguns solventes com tensão superficial próxima ao valor ideal de 40 mJ m^{-2} , como acetonitrila e DMSO não são capazes de dispersar toda a massa de MWCNT adicionada (0,2 mg em 20 mL de líquido) e formam sistemas instáveis que agregam em menos de 1 h. Além disso, dentre os solventes que produziram dispersões estáveis, THF e clorofórmio apresentam tensão superficial menor que 30 mJ m^{-2} , o que mostra que a estabilidade das dispersões de MWCNT depende de outros fatores além da tensão superficial do solvente.

Dispersões formadas por sólidos com pouca ou nenhuma interação intermolecular com o dispersante líquido são conhecidas como liofóbicas^[124], (do

grego, *lyo*, solvente, e *phobic*, aversão por). Esses coloides podem ser estabilizados por repulsão eletrostática, incluindo coloides preparados em meios orgânicos. As seis dispersões mais estáveis, preparadas em isopropanol, clorofórmio, THF, éter etílico, NMP ou DMF, foram analisadas por eletrocinética a fim de verificar a presença de estabilização eletrostática. As dispersões MWCNT-etilenoglicol e MWCNT-glicerol permaneceram estáveis por poucos dias, mas essas dispersões não foram testadas quanto à migração para eletrodos porque esses solventes são expressivamente viscosos e a estabilidade de alguns dias se deve à viscosidade majoritariamente (menos de uma semana).

Os experimentos consistiram na polarização de eletrodos de platina com potenciais elétricos de sinais opostos e observação da migração do material. As fotografias da Figura 10 (A)-(C) mostram os resultados de eletrocinética realizada com a dispersão MWCNT-THF e as fotografias da Figura 10 (D)-(F) mostram os resultados de eletrocinética para MWCNT-clorofórmio.

FIGURA 10 – RESULTADOS DE EXPERIMENTO DE ELETROKINÉTICA COM A DISPERSÃO MWCNT-THF: (A) 1 min APÓS A SONICAÇÃO, (B) APÓS A APLICAÇÃO DE +10 mA DURANTE 1 h, (C) APÓS A APLICAÇÃO DE -10 mA DURANTE MAIS 1 h; RESULTADOS DE EXPERIMENTO DE ELETROKINÉTICA COM A DISPERSÃO MWCNT-CLOROFÓRMIO: (D) 1 min APÓS A SONICAÇÃO, (E) APÓS A APLICAÇÃO DE +10 mA DURANTE 1 h, (F) APÓS A APLICAÇÃO DE -10 mA DURANTE MAIS 1 h.



FONTE: O autor.

A Figura 10 mostra que a dispersão MWCNT-THF migra apenas para o eletrodo positivo, eletrodo da esquerda na imagem (B) e eletrodo da direita da imagem (C), após a inversão da polarização. Por sua vez, a dispersão MWCNT-clorofórmio migra apenas para o eletrodo negativo e apresenta o mesmo comportamento após a inversão da polarização. Todas as dispersões testadas apresentam cargas superficiais negativas, como mostram as fotografias da Figura A2 do Anexo 3, porque o material migrou apenas para o eletrodo positivo, com exceção da dispersão MWCNT-clorofórmio que apresenta cargas positivas, uma vez que nessa dispersão o material migrou para o eletrodo negativo.

A migração do material disperso para os eletrodos polarizados mostra que os nanotubos de carbono apresentam cargas elétricas na superfície e não apenas dipolos orientados adsorvidos na superfície como ocorre em superfícies fortemente solvatadas, uma vez que apenas partículas contendo cargas superficiais capazes de serem dissociadas apresentam efeitos eletrocinéticos^[127]. Dispersões com potencial zeta igual a zero podem ser estáveis se as moléculas do solvente interagirem fortemente com a superfície do sólido, se o material disperso for liofílico^[68,124] (de grego, *lyo*, solvente, e *philic*, afinidade por), mas tais dispersões não apresentam efeitos eletrocinéticos por causa da ausência de potenciais zeta.

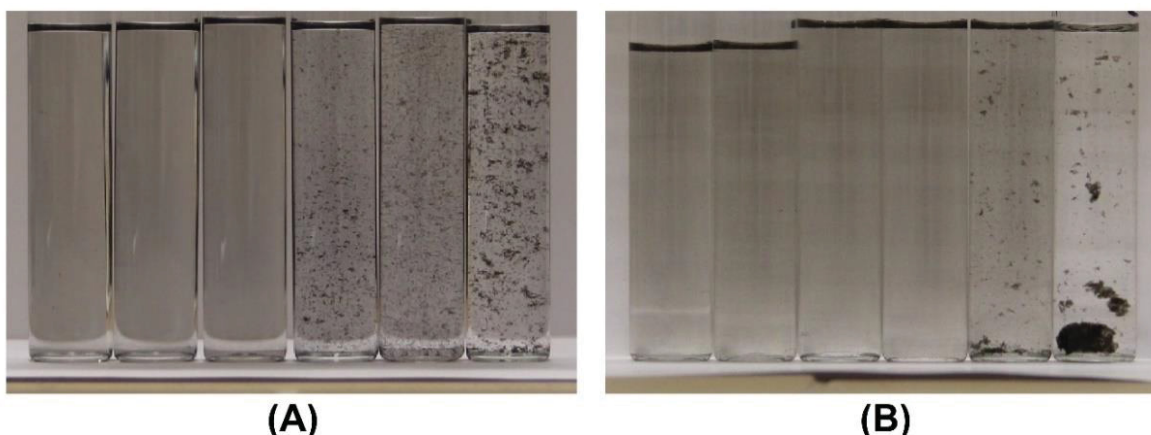
A adsorção de MWCNT no eletrodo polarizado aparenta ser irreversível, porque o material adsorvido após a primeira hora de experimento, mostrados nas imagens (B) e (E), permanece adsorvido no eletrodo após a inversão da polarização como mostram as imagens (C) e (F). A permanência de MWCNT no eletrodo após a inversão da polaridade indica que essa eletrodeposição ocorre *via* perda de cargas elétricas da superfície, ou perda de potencial zeta. Essa irreversibilidade está de acordo com o trabalho de Boccaccini *et al.*^[127], que relataram que a eletrodeposição de dispersões de nanotubos de carbono em eletrodos ocorre *via* coagulação irreversível das partículas. Além disso, a irreversibilidade do processo e a não-redispersão do material após a inversão da polarização mostra que MWCNT não consegue regenerar as cargas elétricas em contato com o eletrodo de platina, e isso sugere que a formação das cargas elétricas ocorre durante a preparação da dispersões *via* sonicação, processo conhecido por decompor moléculas em diferentes espécies^[128–131].

Como mencionado anteriormente, a literatura reporta que NMP e DMF são capazes de formar dispersões de nanomateriais de carbono estáveis por longos

períodos^[32,33], contudo esses trabalhos atribuem a estabilidade dessas dispersões a forças de solvatação, supostamente geradas por interações intermoleculares fortes entre os solventes e os materiais. Outros líquidos além do NMP e DMF utilizados como dispersantes para MWCNT não são citados na literatura como capazes de dispersar e estabilizar nanomateriais de carbono como nanotubos e grafeno, e tais solventes formam dispersões de MWCNT estáveis por longos períodos. Contudo, os resultados de eletrocinética contradizem tanto o caráter liofílico proposto na literatura para dispersões de nanomateriais de carbono em NMP ou DMF, quanto o conceito de estabilização em solventes com tensão superficial próxima de 40 mJ m^{-2} .

As dispersões de MWCNT mais estáveis, preparadas em isopropanol, clorofórmio, THF, NMP ou DMF, foram investigadas segundo sua susceptibilidade à coagulação induzida por eletrólitos, denominado por homocoagulação. A Figura 11 apresenta as fotografias da homocoagulação das dispersões MWCNT-clorofórmio (A) e MWCNT-THF (B), obtidas 12 h após o contato das dispersões com soluções do eletrólito orgânico brometo de tetra-n-octil-amônio (BTOA) em diferentes concentrações. As soluções de BTOA foram preparadas nos respectivos solventes utilizados para dispersar MWCNT.

FIGURA 11 – FOTOGRAFIAS DE EXPERIMENTOS DE HOMOCOAGULAÇÃO CONDUZIDOS COM BROMETO DE TETRA-N-OCTIL-AMÔNIO E COM AS DISPERSÕES MWCNT-CLOROFÓRMIO (A) E MWCNT-THF (B); AS SOLUÇÕES DE ELETRÓLITO FORAM FEITAS NOS MESMOS SOLVENTES QUE AS DISPERSÕES, COM CONCENTRAÇÃO CRESCENTE DA ESQUERDA PARA DIREITA: SOLVENTE PURO, 1×10^{-5} , 1×10^{-4} , 1×10^{-3} , 1×10^{-2} , $1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.



FONTE: O autor.

Homocoagulação foi observada em todas as dispersões de MWCNT testadas como mostram as fotografias da Figura A3 do Anexo 3. Todos os sistemas apresentam a mesma tendência observada nas fotografias da Figura 11, precipitação do material em baixas concentrações de eletrólito, tipicamente entre 1×10^{-4} e 1×10^{-2} mol L⁻¹ dependendo da dispersão. Apenas MWCNT-éter etílico não foi testada devido à baixa solubilidade de eletrólitos nesse solvente.

De acordo com Shaw^[123], a característica mais notável de dispersões liofóbicas é a alta sensibilidade a eletrólitos, que induzem coagulação desses coloides mesmo em baixas concentrações. Em coloides liofóbicos como as dispersões de MWCNT preparadas, a adição de eletrólitos reduz a espessura da parte difusa da dupla camada elétrica. A partir de determinada concentração de eletrólito, denominada de coagulação crítica de coagulação (CCC), a dupla camada elétrica torna-se pequena e permite que as partículas dispersas se aproximem o suficiente para que a atração de van der Waals predomine e induza a coagulação.

A coagulação com baixas concentrações de eletrólitos é uma característica que define coloides liofóbicos^[68,123,124,132] e, juntamente com os resultados de eletrocinética, confirmam que as dispersões de MWCNT preparadas em solventes orgânicos são liofóbicas e são estabilizadas por forças eletrostáticas. Homocoagulação também demonstrou a ausência de estabilização estérica ou por polímeros, que podem ser produzidos a partir de algumas moléculas ou solventes após tratamentos de ultrassom^[133,134], uma vez que dispersões estabilizadas estericamente coagulam apenas com altas concentrações de eletrólitos, maior que 0,1 mol L⁻¹ usualmente^[135,136]. Os resultados também indicam que a tensão superficial do solvente não é o fator mais relevante para a estabilização de dispersões de nanocarbonos em líquidos orgânicos como reportado por Coleman e colaboradores.

Homocoagulação das dispersões de MWCNT está de acordo com trabalhos de Poler *et al.*^[137,138] que observaram a coagulação de dispersões de nanotubos de carbono preparadas em NMP ou DMF com soluções de eletrólitos de concentrações próximas a 1×10^{-3} mol L⁻¹. Outros nanomateriais de carbono dispersos em líquidos orgânicos também sofrem coagulação em contato com eletrólitos, Rodgers *et al.*^[46] reportaram a coagulação de dispersões de grafeno em 1,2-dicloroetano com soluções 10^{-5} e 10^{-4} mol L⁻¹ de eletrólito orgânico.

Como mencionado na Introdução desse trabalho, estabilidade coloidal decorrente de interações eletrostáticas é pouco discutida na literatura para dispersões de nanomateriais de carbono. Contudo, parece ser um fenômeno geral para dispersões desses materiais em líquidos orgânicos, como demonstra o trabalho de Liu *et al.*^[43] para dispersões de grafeno preparadas a partir da sonicação de grafite em solventes com propriedades variadas.

Como as interações entre solvente e superfície sólida não são fortes o suficiente, em dispersões liofóbicas, a energia livre de Gibbs aumenta quando o sistema se encontra distribuído pelo meio e, como tais dispersões estão fora do equilíbrio termodinâmico, as partículas tendem a agregar^[124]. A alta área interfacial de tais sistemas favorece a agregação, cuja força motriz são as interações de van der Waals, que são atrativas e onipresentes em sistemas dispersos, semelhante aos sistemas atômicos e moleculares. Como a atração das partículas contribui para a agregação e diminuição da área interfacial total, as interações de van der Waals contribuem para a diminuição da energia livre de Gibbs de sistemas dispersos.

Dispersões liofóbicas podem permanecer desagregadas se a superfície for tratada de modo a produzir uma forte repulsão entre as partículas que pode ser de diferentes naturezas^[124], por exemplo, se a superfície não está eletricamente neutra e apresenta potenciais elétricos associados à interface, essas partículas dispersas irão interagir por repulsão eletrostática. Se a estabilização eletrostática for suficientemente alta, então tais dispersões apresentam estabilidade cinética ou metaestabilidade, porque são instáveis termodinamicamente, e podem permanecer metaestáveis por vários anos se o potencial elétrico na camada de Stern for suficiente^[68,123,124,132].

De acordo com o modelo proposto por Otto Stern em 1924^[123], a dupla camada elétrica pode ser dividida em duas partes separadas por um plano (plano de Stern), que é localizado fora da superfície e a uma distância de um raio iônico hidratado aproximadamente (de contra íons da dispersão), sendo que a camada de Stern é justamente a camada entre a superfície da partícula e o plano de Stern. Dentro dessa camada, íons podem permanecer adsorvidos por interações eletrostáticas e/ou de van der Waals com energia suficiente para sobrepujar a agitação térmica, e essa parte da dupla camada se comporta como um capacitor plano, de acordo com o modelo de Helmholtz. A partir do plano de Stern, os íons estão distribuídos na parte difusa da dupla camada e o sistema é descrito pelo

modelo de Gouy-Chapman, ou seja, o modelo de Stern é uma junção dos dois modelos de dupla camada elétrica mencionados. Além disso, o potencial zeta é considerado como igual ao potencial elétrico na camada (plano) de Stern.

Tanto dispersões aquosas quanto orgânicas podem apresentar potenciais de Stern diferentes de zero e serem estabilizadas majoritariamente por interação eletrostática, e o potencial mínimo para a estabilidade cinética varia de acordo com o solvente e com o sólido disperso^[43,46,66,74,109,123,124]. A estabilidade de dispersões liofóbicas pode ser modelada pela teoria de Deryagin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO), que permite o cálculo da energia de Gibbs total de interação entre partículas dispersas considerando as interações de van der Waals (atrativa) e eletrostática (repulsiva). A Equação 1 mostra a energia livre de Gibbs de interação entre duas partículas esféricas idênticas^[123].

$$U_T = -\frac{A}{12} \left[\frac{1}{x(x+2)} + \frac{1}{(x+1)^2} + 2 \ln \left(\frac{x(x+2)}{(x+1)^2} \right) \right] + \frac{32\pi a \epsilon \epsilon_0 k_B^2 T^2}{z^2 e^2} \tanh^2 \left(\frac{ze\psi_\delta}{4k_B T} \right) \exp(-\kappa D)$$

Equação 1

O primeiro termo da Equação 1 refere-se à interação atrativa de van der Waals, segundo a expressão derivada por Hamaker, para duas esferas idênticas de qualquer tamanho e separadas por qualquer distância^[123], sendo que $x = D/2a$, D é a distância entre as partículas e a é o raio. Esse termo é negativo porque contribui para a diminuição da energia total do sistema. O segundo termo refere-se à interação eletrostática repulsiva entre as partículas^[123], sendo, κ o inverso do comprimento de Debye, ϵ é a permissividade relativa do meio, ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo ($8,854 \times 10^{-12} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^{-1}$, em unidades complementares ao SI), k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, N_A é o número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), e é a carga elementar ($1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$), z é a valência do contra íon, A é a constante de Hamaker, ψ_δ é o potencial elétrico na camada de Stern, que pode ser considerado igual ao potencial zeta ζ . De maneira oposta, esse termo é positivo porque contribui para manter a energia livre de Gibbs do sistema alta e, consequentemente, contribui para a estabilidade das dispersões.

Existe uma relação direta entre potencial na camada de Stern de dispersões liofóbicas e a quantidade máxima de eletrólitos que pode ser adicionado a essas dispersões sem induzir coagulação, que está mostrada na Equação 2. Essa

equação é derivada a partir da energia livre de Gibbs de interação entre partículas dispersas^[123,124] mostrada na Equação 1, juntamente com as condições físicas do sistema na CCC^[123,124,132]: (i) a energia livre de interação (U_T) e (ii) sua derivada em relação à distância de separação das partículas ($d[U_T]/dD$) são iguais a zero, e (iii) o inverso do comprimento de Debye (κ) das partículas multiplicado pela distância de separação (D) é igual a 1 ($\kappa D = 1$).

$$CCC \text{ (mmol L}^{-1}\text{)} = \frac{9,85 \times 10^4 \varepsilon^3 \varepsilon_0^3 k_B^5 T^5}{N_A e^6 z^6 A^2} \tanh^4 \left(\frac{ze\psi_\delta}{4k_B T} \right)$$

Equação 2

A Equação 2 é utilizada para dispersões aquosas que, geralmente, apresentam maiores valores de potenciais zeta do que dispersões orgânicas, mas pode ser utilizada para ambos os casos. A constante de Hamaker para MWCNT disperso foi estimada em 1×10^{-19} J com base nos valores da literatura^[139–141]. Os experimentos de homocoagulação forneceram os valores de concentração crítica de coagulação (CCC) de cada dispersão orgânica de MWCNT como exemplificam as fotografias da Figura 11. Esses valores de CCC foram inseridos na Equação 2 para o cálculo dos potenciais elétricos na camada de Stern (ψ_δ), que estão mostrados na Tabela 5 juntamente com as respectivas CCC.

TABELA 5 – VALORES DE CCC E DE POTENCIAIS ELÉTRICOS NA CAMADA DE STERN PARA AS DISPERSÕES ORGÂNICAS DE MWCNT MAIS ESTÁVEIS.

Dispersão	CCC / mol L ⁻¹	ψ_δ / mV	Dispersão	CCC / mol L ⁻¹	ψ_δ / mV
MWCNT -DMF ^A	1×10^{-4}	-22	MWCNT -clorofórmio	1×10^{-3}	+189
MWCNT -isopropanol	1×10^{-4}	-36	MWCNT -THF	1×10^{-2}	-240
MWCNT-NMP	1×10^{-3}	-45	MWCNT-éter etílico	---	---

^APara MWCNT-DMF foi considerado valor de CCC igual a 1×10^{-4} mol L⁻¹ porque essa concentração de eletrólito apresentou grande concentração de agregados, contudo na dispersão pura e no sistema com solução de TOAB de concentração igual a 1×10^{-5} mol L⁻¹ também foram observados agregados após as 12 h de experimento, porém em pequena concentração.

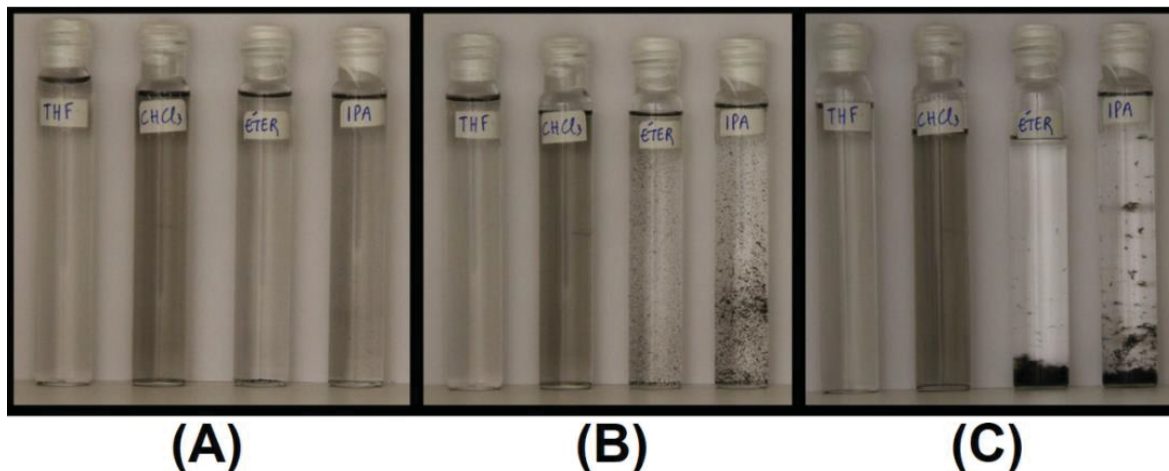
Os valores de ψ_δ são aproximados porque não foram conduzidos experimentos com concentrações intermediárias de eletrólitos como 5×10^{-3} mol L⁻¹, contudo tais valores estão próximos dos potenciais zeta determinados experimentalmente para as dispersões MWCNT-NMP, MWCNT-clorofórmio e

MWCNT-THF, iguais a -52, +121 e -73 mV respectivamente. Apenas o valor calculado para a dispersão MWCNT-THF apresentou diferença expressiva do valor experimental, provavelmente devido à alta imprecisão de medidas de potencial zeta em meios orgânicos. Além disso, os cálculos foram feitos considerando-se a aproximação de baixos potenciais utilizada para meios orgânicos (e.g. $\tanh(x) \sim x$). Além disso, esses cálculos de potencial de Stern a partir das respectivas CCC não fornecem os sinais dos potenciais elétricos (\pm), mas estes foram inseridos na Tabela 5 com base nos resultados de eletrocinética, de acordo com a migração do material para determinado eletrodo de platina.

Os valores de potenciais elétricos na camada de Stern apresentados na Tabela 5 confirmam os resultados de eletrocinética acerca da formação de cargas e potenciais elétricos na superfície dos materiais. Em dispersões liofóbicas, quanto maior o potencial na camada de Stern maior é a estabilidade coloidal. Contudo, solventes mais polares e com maiores constantes dielétricas tendem a estabilizar melhor tais dispersões, se essas cargas e potenciais de superfície se mantiverem estáveis ao longo do tempo. Os potenciais de Stern determinados para as dispersões de MWCNT são suficientes para mantê-las estáveis por longos períodos, uma vez que as dispersões preparadas em solventes com baixas constantes dielétricas (clorofórmio e THF) apresentam altos potenciais elétricos.

A ordem relativa de potenciais elétricos mostrados na Tabela 5 parece seguir a mesma ordem de estabilidade, uma vez que MWCNT-NMP, MWCNT-clorofórmio e MWCNT-THF mostraram-se altamente estáveis por longo períodos. Anteriormente a estabilidade havia sido monitorada apenas durante a primeira hora após o tratamento de ultrassom, desse modo as dispersões de MWCNT preparadas em THF, clorofórmio, éter etílico e isopropanol foram monitoradas durante 30 dias para se verificar a correlação entre potencial elétrico de superfície e a estabilidade coloidal por períodos maiores que algumas horas. As amostras MWCNT-NMP e MWCNT-DMF não foram monitoradas por longos períodos, uma vez que a estabilidade de tais sistemas já é conhecida na literatura. A Figura 12 mostra as fotografias das dispersões de MWCNT adquiridas 1, 7 e 30 dias após o tratamento de ultrassom.

FIGURA 12 – FOTOGRAFIAS DAS DISPERSÕES MWCNT-THF (THF), MWCNT-CLOROFÓRMIO (CHCl_3), MWCNT-ÉTER ETÍLICO (ÉTER) E MWCNT-ISOPROPANOL (IPA) ADQUIRIDAS EM DIFERENTES TEMPOS APÓS A SONICAÇÃO: (A) 1 DIA, (B) 7 DIAS, (C) 30 DIAS.



FONTE: O autor.

As imagens da Figura 12 mostram que as dispersões MWCNT-THF e MWCNT-clorofórmio permanecem estáveis por pelo menos 30 dias, o que corrobora os altos valores (em módulo) de potenciais elétricos determinados anteriormente, e demonstram a estabilidade de tais sistemas. Além disso, os resultados mostram a relação direta entre potencial elétrico na camada de Stern e estabilidade coloidal, sistemas com maiores valores de potencial são mais estáveis. As fotografias da Figura 12 indicam que MWCNT-isopropanol e MWCNT-éter etílico não são estáveis por vários dias, provavelmente devido aos pequenos valores de potenciais elétricos dessas dispersões.

A formação de potenciais elétricos nas dispersões de MWCNT também foi investigada por experimentos de heterocoagulação, complementares aos experimentos de eletrocinética, e que são conduzidos pela mistura de pares de dispersões com cargas elétricas superficiais de sinais opostos, por exemplo, misturando-se MWCNT-clorofórmio (cargas positivas sobre os nanotubos) com MWCNT-NMP (cargas negativas). O termo heterocoagulação se refere à coagulação de determinado coloide induzido por outro coloide ou por uma superfície, e é explorado em experimentos de adesão de coloides em superfícies ou de precipitação simultânea de coloides^[142].

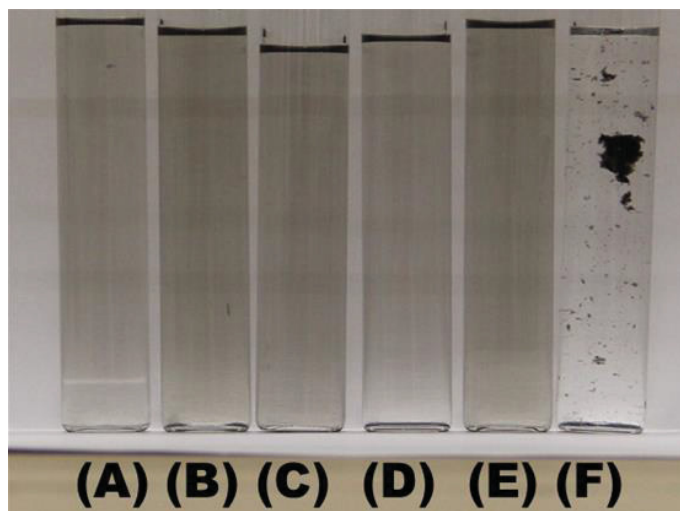
Como discutido por Derjaguin^[143] e por Prieve e Ruckenstein^[142], a heterocoagulação ocorre somente se as dispersões postas em contato apresentam potenciais zeta de sinais opostos e se, ao mesmo tempo, os comprimentos de

Debye das duas dispersões são pequenos o suficiente para permitir a atração de van der Waals. Então, mesmo misturando-se dispersões com cargas elétricas opostas pode ser necessário adicionar eletrólito para induzir heterocoagulação.

A concentração de BTOA utilizada em cada experimento foi escolhida com base nos resultados anteriores de homocoagulação e são menores do que os valores de CCC de cada dispersão, por exemplo, os valores de CCC para MWCNT-THF e MWCNT-clorofórmio são iguais a 1×10^{-3} e 1×10^{-2} mol L⁻¹ respectivamente, e no experimento de heterocoagulação com essas duas dispersões foi utilizada concentração de BTOA igual a 1×10^{-4} mol L⁻¹.

Foram conduzidos experimentos de heterocoagulação com dispersões de MWCNT preparadas em clorofórmio, THF, isopropanol e NMP e misturas aos pares, totalizando seis experimentos. A Figura 13 apresenta uma fotografia do resultado do experimento conduzido com as dispersões MWCNT-clorofórmio e MWCNT-THF.

FIGURA 13 – FOTOGRAFIA DA HETEROCOAGULAÇÃO CONDUZIDA COM AS DISPERSÕES MWCNT-CLOROFÓRMIO E MWCNT-THF: (A) MWCNT-CLOROFÓRMIO; (B) MWCNT-THF; (C) MISTURA DAS DISPERSÕES MWCNT-CLOROFÓRMIO E MWCNT-THF (1:1, VOLUME); (D) MWCNT-CLOROFÓRMIO COM SOLUÇÃO DE BTOA 1×10^{-4} mol L⁻¹ EM CLOROFÓRMIO; (E) MWCNT-THF COM SOLUÇÃO DE BTOA 1×10^{-4} mol L⁻¹ EM THF; (F) MISTURA DAS DISPERSÕES MWCNT-CLOROFÓRMIO E MWCNT-THF (1:1, VOLUME) COM SOLUÇÃO DE BTOA 1×10^{-4} mol L⁻¹ FEITA NA MISTURA DE SOLVENTES (1:1, VOLUME).



FONTE: O autor.

Os frascos (A)-(C) contêm dispersões sem BTOA enquanto os frascos (D)-(F) são os sistemas análogos com o eletrólito. A Figura 13 mostra que a coagulação ocorre apenas no frasco (F) que contém a mistura de dispersões e eletrólito. O

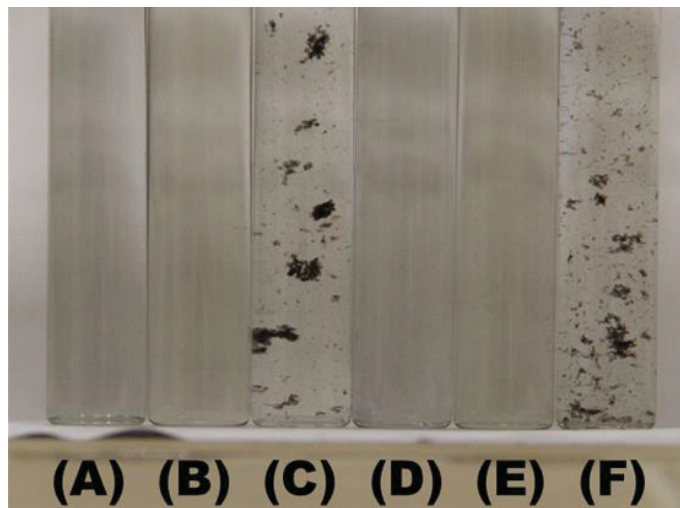
frasco (C) mostra que o contato entre dispersões de cargas opostas não é suficiente para promover coagulação, o que indica que as dispersões MWCNT-clorofórmio e MWCNT-THF apresentam comprimentos de Debye grandes o suficiente para prevenir a coagulação sem a adição de BTOA. Comprimento de Debye refere-se à espessura da atmosfera iônica ao redor de um íon em solução ou à espessura da dupla camada difusa ao redor de uma superfície ou partícula dispersa^[123,132], e é inversamente proporcional à força iônica do meio.

A heterocoagulação observada apenas no frasco (F), após a mistura das dispersões MWCNT-THF e MWCNT-clorofórmio e após a adição de BTOA, mostra duas propriedades importantes de tais sistemas. Primeiramente, indica que as dispersões apresentam potenciais elétricos na camada de Stern (ou potenciais zeta) de sinais opostos, o que corrobora os resultados de eletrocinética. Em segundo lugar, dispersões em meios orgânicos com constantes dielétricas baixas, como THF e clorofórmio, apresentam grandes comprimentos de Debye se os potenciais elétricos foram altos, então a coagulação apenas na mistura de dispersões contendo BTOA corrobora a magnitude dos potenciais elétricos estimados com base no resultados da Figura 11 e mostrados na Tabela 5.

Em relação aos seis experimentos de heterocoagulação, conduzidos pela mistura das dispersões MWCNT-clorofórmio, MWCNT-THF, MWCNT-isopropanol e MWCNT-NMP aos pares, apenas os experimentos realizados pela mistura da dispersão MWCNT-clorofórmio com uma segunda dispersão apresentaram coagulação. Considerando que para haver heterocoagulação entre duas dispersões essas precisam apresentar potenciais zeta de sinal oposto, esses resultados estão de acordo com os sinais dos potenciais elétricos determinados por eletrocinética e mostrados na Tabela 5, uma vez que apenas a dispersão preparada em clorofórmio apresenta potencial positivo e todas as demais são carregadas negativamente.

A Figura 14 apresenta uma fotografia do resultado do experimento de heterocoagulação conduzido com as dispersões MWCNT-clorofórmio e MWCNT-NMP, com resultados similares aos mostrados anteriormente, porém com coagulação também na mistura de dispersões sem adição de BTOA.

FIGURA 14 – FOTOGRAFIA DA HETEROCOAGULAÇÃO CONDUZIDA COM AS DISPERSÕES MWCNT-CLOROFÓRMIO E MWCNT-NMP: (A) MWCNT-CLOROFÓRMIO; (B) MWCNT-NMP; (C) MISTURA DAS DISPERSÕES MWCNT-CLOROFÓRMIO E MWCNT-NMP (1:1, VOLUME); (D) MWCNT-CLOROFÓRMIO COM SOLUÇÃO DE BTOA 1×10^{-4} mol L⁻¹ EM CLOROFÓRMIO; (E) MWCNT-NMP COM SOLUÇÃO DE BTOA 1×10^{-4} mol L⁻¹ EM NMP; (F) MISTURA DAS DISPERSÕES MWCNT-CLOROFÓRMIO E MWCNT-NMP (1:1, VOLUME) COM SOLUÇÃO DE BTOA 1×10^{-4} mol L⁻¹ FEITA NA MISTURA DE SOLVENTES (1:1, VOLUME).

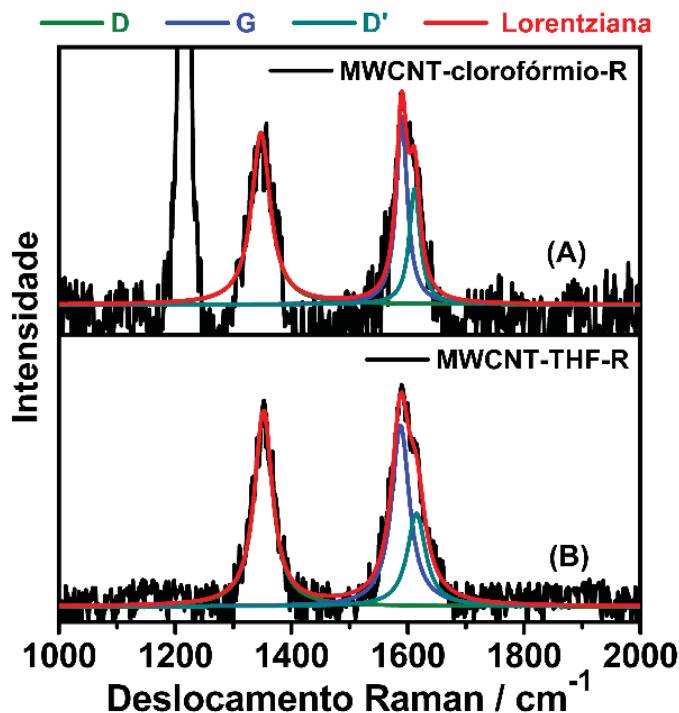


FONTE: O autor.

Os frascos (A)-(C) contêm dispersões de MWCNT sem BTOA e os frascos (D)-(F) contêm eletrólito. A Figura 14 mostra que a coagulação ocorre tanto no frasco (C) quanto no (F), que contêm a mistura de dispersões sem e com BTOA respectivamente. A heterocoagulação observada mesmo sem a adição de BTOA corrobora os valores de potenciais zeta determinados experimentalmente, uma vez que MWCNT-NMP apresenta potencial menor que MWCNT-THF e é passível de coagulação apenas na presença da dispersão MWCNT-clorofórmio, que apresenta carga oposta, sem a necessidade de redução do comprimento de Debye.

O acúmulo de cargas elétricas em MWCNT disperso foi investigada por espectroscopia Raman, que é comumente utilizada na caracterização de dopagem química e eletroquímica de nanomateriais de carbono devido às mudanças espectrais decorrentes de fenômenos elétricos, como deslocamentos e mudanças de intensidade das bandas, especialmente na banda G^[29,144–151]. A Figura 15 mostra espectros Raman das dispersões MWCNT-clorofórmio-R (A) e MWCNT-THF-R (B) coletados entre 1000 e 2000 cm⁻¹ juntamente com os respectivos ajustes Lorentzianos.

FIGURA 15 – ESPECTROS RAMAN DAS DISPERSÕES MWCNT-CLOROFÓRMIO-R (A) E MWCNT-THF-R (B) COM OS RESPECTIVOS AJUSTES LORENTZIANOS; OS ESPECTROS DAS DISPERSÕES FORAM OBTIDOS APÓS A SUBTRAÇÃO ESPECTRAL DO RESPECTIVO SOLVENTE.



FONTE: O autor.

O espectro da dispersão MWCNT-clorofórmio-R apresenta bandas em 1348, 1590 and 1612 cm⁻¹. A banda em 1217 cm⁻¹ é referente ao clorofórmio e aparece mesmo após a subtração espectral por causa das diferentes intensidades relativas desse modo vibracional no solvente puro e na dispersão. O espectro de MWCNT-THF-R apresenta bandas com máximos em 1352, 1588 and 1615 cm⁻¹. O sólido MWCNT apresenta a banda D em 1346 cm⁻¹ e a banda G em 1577 cm⁻¹, o que significa que ambos espectros das dispersões apresentam deslocamentos para maiores frequências das bandas D e G em relação ao sólido não disperso (2 e 13 cm⁻¹ de deslocamento para o sólido disperso em clorofórmio e 6 e 11 cm⁻¹ para o sólido disperso em THF, para as bandas D e G, respectivamente). Os espectros Raman das dispersões também apresentam uma diminuição de intensidade em todos os modos.

A literatura reporta as mesmas mudanças espectrais para dopagens químicas de nanomateriais de carbono com pequenas quantidades de metais alcalinos^[29] e para dopagem eletroquímica com elétrons e com buracos em transistores de nanotubos de carbono^[151] e de grafeno^[149]. Materiais de carbono

que apresentam alta densidade eletrônica próximo ao nível de Fermi como grafite, grafeno, nanotubos de carbono de paredes simples metálicos e nanotubos de carbono de paredes múltiplas exibem uma interação forte entre esses elétrons e os fônons correspondentes às bandas G e D, a qual é denominada anomalia de Kohn^[29,146–152] e é dependente da energia de Fermi.

Essa interação amortece as vibrações e causa uma mudança do máximo das bandas D e G para menores deslocamentos Raman em relação a materiais que não apresentam anomalia de Kohn, como nanotubos de carbono de paredes simples semicondutores, os quais apresentam banda G com maiores deslocamentos por exemplo, apesar de não apresentam banda D em alguns casos devido à baixa concentração de defeitos. Para pequenas mudanças na concentração de elétrons como ocorre com baixas dopagens, a rede cristalina sofre pouca distorção e efeitos eletrônicos predominam no espectro Raman^[29,153].

Embora as dispersões MWCNT-clorofórmio e MWCNT-THF apresentem altos valores de potenciais elétricos de superfície, a concentração ou densidade de cargas acumulada no material é pequena. Tais pequenas variações na densidade eletrônica alteram o nível de Fermi e suprimem a anomalia de Kohn, que causa um enrijecimento da vibração dos fônons e desloca as bandas G e D para maiores valores tanto para dopagens com elétrons (-) quanto com buracos (+). O deslocamento observado para o aumento na concentração de elétrons não é simétrico em relação ao deslocamento que ocorre com diminuição da concentração de elétrons como reportado por Das *et al.*^[149] para amostras de grafeno dopado eletroquimicamente. Então o maior deslocamento observado nas bandas da dispersão MWCNT-clorofórmio-R não implica necessariamente que esse sistema apresenta a maior concentração de cargas, apesar do maior valor de potencial zeta obtido experimentalmente.

Existem três mecanismos que explicam a formação de cargas elétricas em meios não-aquosos e sem a adição de surfactantes, polímeros ou outras espécies iônicas^[109]. Os sinais das cargas elétricas nas dispersões orgânicas de MWCNT podem ser corretamente explicados pelo mecanismo de transferência de carga entre material e o solvente, que enuncia que o sinal do potencial elétrico de uma partícula dispersa é determinado pela acidez e basicidade de Lewis tanto da partícula quanto do solvente, como relatado por Labib e Williams^[154,155] e por Siffert *et al.*^[156].

O conceito de Gutmann^[111] de acidez e basicidade baseado no número doador (ND) e no número aceptor (NA) tem sido empregado por vários autores para sistematizar os resultados experimentais de eletrificação em meios não aquosos^[109,154–157]. ND é determinado pela entalpia de formação do aduto de Lewis do solvente com o ácido SbCl_5 em solução^[111] (sinal contrário), e quanto maior a basicidade do solvente maior é a entalpia de formação e maior o valor de ND. NA é determinado a partir do deslocamento químico de ^{31}P no espectro de ressonância magnética nuclear de uma solução de óxido trietilfosfina no solvente em questão^[111], e quanto mais ácido o solvente maior é o deslocamento químico do fósforo, devido à maior desblindagem eletrônica do elemento pelo solvente. Além disso, os valores de ND e NA de partículas sólidas dispersas em meios não-aquosos podem ser determinados experimentalmente e dependem dos valores de ND e NA do dispersante^[156].

Liu *et al.*^[43] correlacionaram os sinais dos potenciais zeta medidos para as dispersões de grafeno em diferentes solventes com os valores de ND dos respectivos líquidos. Os valores de ND e NA dos solventes utilizados para dispersar MWCNT estão mostrados na Tabela 1. Com base nesses valores apenas, pode-se verificar que MWCNT-clorofórmio deveria ser positivamente carregada e as outras dispersões deveriam ser negativamente carregadas, o que significa que a teoria de Gutmann é satisfatória na previsão dos sinais dos potenciais elétricos das dispersões de MWCNT preparadas.

Apesar da previsão satisfatória do sinal dos potenciais elétricos, a teoria de Gutmann aplicada a dispersões de materiais sólidos em meios não-aquosos não reporta nada acerca da natureza dessas cargas, e nem sobre o possível efeito de impurezas.

Todos os resultados apresentados até o momento se referem a dispersões preparadas com os solventes sem nenhum tipo de pré-tratamento. Para verificar um possível efeito da presença de impurezas, foram estudadas dispersões de MWCNT em THF e clorofórmio, ambas preparadas com solventes bidestilados. A escolha desses dois solventes se deu porque são os dois sistemas que se mostraram mais estáveis, por se tratarem de dispersões que induzem cargas elétricas de sinais contrários no MWCNT, e pelo fato de que é conhecido que THF comercial contém pequenas quantidades de compostos fenólicos adicionados para evitar sua degradação. Os resultados destas duas novas dispersões estão

mostrados na Figura 16 (A)-(D), juntamente com as dispersões preparadas com solventes sem nenhum tratamento.

FIGURA 16 – FOTOGRAFIAS DAS DISPERSÕES CONCENTRADAS MWCNT-C-CLOROFÓRMIO-ND (A), MWCNT-C-CLOROFÓRMIO-D (B), MWCNT-C-THF-ND (C), MWCNT-C-THF-D (D).



FONTE: O autor.

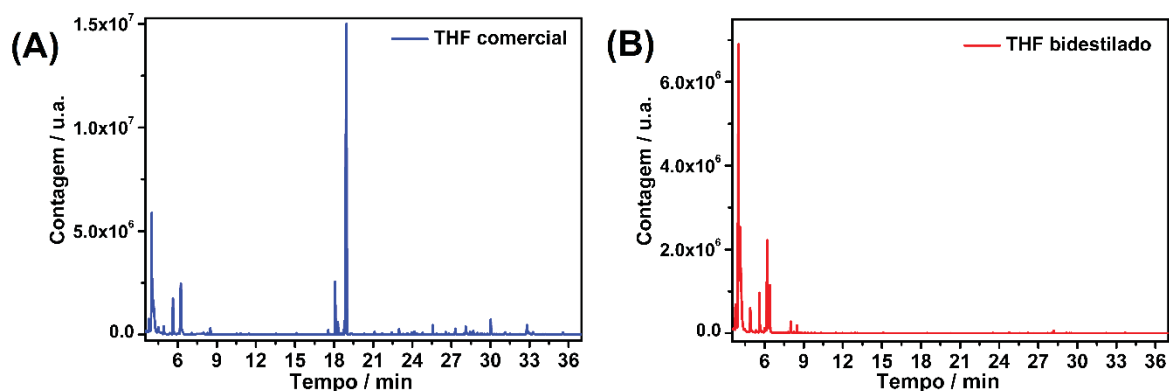
A Figura 16 mostra que clorofórmio bidestilado (B) é capaz de dispersar MWCNT da mesma maneira que o solvente não purificado (A), o que mostra que o próprio líquido produz as cargas elétricas na dispersão MWCNT-clorofórmio. Esse resultado parece estar de acordo com estudos da literatura acerca de transferências de carga entre moléculas cloradas e nanomateriais de carbono^[158,159], bem como com trabalhos sobre a formação de cargas nestes materiais após sonicação em solventes clorados como relatado por Liu *et al.*^[43] e por Rodgers *et al.*^[46].

A literatura relata que compostos clorados sofrem degradação por ultrassom e podem se decompor em diferentes espécies como Cl_2 e HCl ^[134,160] que são reportados em outros trabalhos como dopantes do tipo p para nanotubos de carbono^[8,158]. Dopagem do tipo p explicaria o potencial elétrico positivo na superfície da dispersão MWCNT-clorofórmio, indicando que as cargas positivas são buracos na banda de valência dos materiais, mas a natureza real das cargas elétricas dessa dispersão não foi investigada.

Em contrapartida, a Figura 16 mostra que THF bidestilado (D) não é capaz de produzir uma dispersão estável de MWCNT, apenas THF não purificado dispersa e estabiliza os nanotubos (C). Se o solvente destilado se comporta diferente do solvente não destilado, então essa purificação remove algum composto ou espécie ativa que é responsável pela estabilização do material disperso, ou seja, responsável pela formação de cargas elétricas na superfície de MWCNT em THF.

A Figura 17 apresenta cromatogramas do THF não purificado (A) e do solvente purificado (B) obtidos por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS). A perda de estabilidade da dispersão após a purificação do solvente se deve provavelmente à ausência do composto 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol ou terc-butil-hidróxi tolueno (BHT) que aparece em 19 min no cromatograma da Figura 17 (A) e está ausente do cromatograma da Figura 17 (B). BHT é comumente adicionado ao THF para estabilizar o solvente e evitar a formação de peróxidos instáveis^[161], uma vez que tem propriedades antioxidantes.

FIGURA 17 - CROMATOGRAMAS DE THF COMERCIAL SEM TRATAMENTO (A) E DE THF BIDEDESTILADO (B).



FONTE: O autor.

O sinal em 18 min mostrado no cromatograma da Figura 17 (A) e ausente na Figura 17 (B) é referente a uma quinona que é um produto de oxidação do BHT, provavelmente formado durante a análise, que é conduzida em alta temperatura. Os outros sinais do cromatograma da Figura 17 (A) que aparecem antes do sinal do BHT são derivados da oxidação do THF e os sinais após 20 min são impurezas que não aparecem no cromatograma do THF purificado.

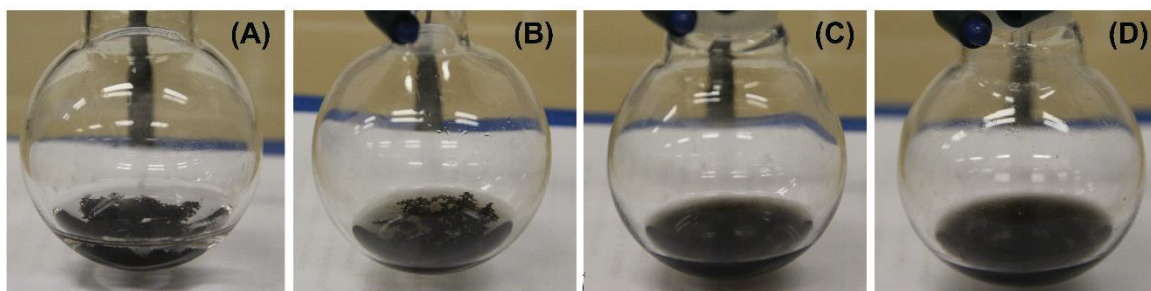
Foi preparada uma solução de BHT em THF bidestilado com concentração similar à encontrada em THF não purificado (1×10^{-3} mol L⁻¹), e essa solução

produziu uma dispersão de MWCNT estável após sonicação, exatamente da mesma maneira que o THF não purificado, que confirma o papel fundamental do BHT na dispersão de MWCNT, bem como indica que as outras impurezas do THF mostradas no cromatograma da Figura 17 (A) não são responsáveis pela formação de cargas elétricas.

A formação de dispersões estáveis de MWCNT em THF contendo BHT confirma que esse fenol é o responsável pela estabilização coloidal, a qual é decorrente exclusivamente de potencial elétrico na camada de Stern do material. Sabendo-se do papel fundamental do BHT na estabilização do material disperso e considerando que MWCNT-THF apresenta cargas negativas na superfície, dois mecanismos são plausíveis para a geração das cargas negativas: (i) adsorção do BHT na superfície do material seguida de desprotonação, ou (ii) oxidação do BHT e doação de elétrons para os nanotubos.

Foram preparadas dispersões de MWCNT em soluções de fenol, de BHT ou de hidroquinona em THF purificado, além de um experimento controle apenas com THF purificado. A Figura 18 mostra fotografias de misturas preparadas com MWCNT e THF purificado (A), e soluções de fenol (B), BHT (C), e hidroquinona (D) em THF purificado.

FIGURA 18 – FOTOGRAFIAS DE MISTURAS PREPARADAS COM MWCNT E THF PURIFICADO (A), E SOLUÇÕES DE FENOL (B), BHT (C) E HIDROQUINONA (D) EM THF PURIFICADO.



FONTE: O autor.

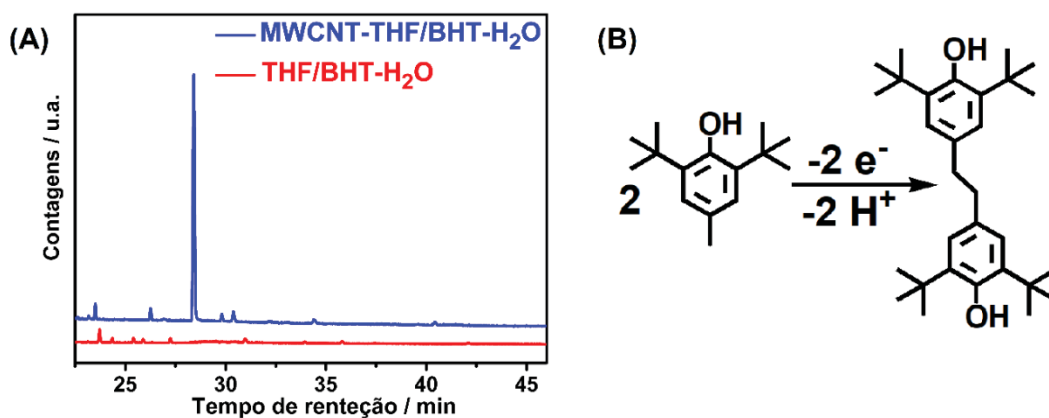
As imagens da Figura 18 indicam que tanto o THF quanto a solução de fenol em THF não são capazes de dispersar e estabilizar MWCNT. Apenas soluções de BHT e de hidroquinona formam dispersões estáveis de MWCNT em THF, o que indica que apenas esses dois últimos são capazes de formarem dispersões com potenciais elétricos e repulsão eletrostática.

Apesar de fenóis serem ácidos de Brønsted-Lowry, os três compostos fenólicos empregados como dispersantes apresentam valores de pK_a próximos. Desse modo, os três apresentam equilíbrio de desprotonação similar, o que indica que esse mecanismo não pode explicar satisfatoriamente as observações experimentais de estabilização.

Tanto BHT quanto hidroquinona são fenóis contendo grupos funcionais doadores de densidade eletrônica ligados ao anel aromático, que tornam esses compostos mais ativos a reações de oxidação e mais susceptíveis a doarem elétrons. Esses anéis aromáticos fenólicos ricos em densidade eletrônica poderiam doar elétrons para os nanotubos de carbono e formam dispersões negativamente carregadas, enquanto o fenol e o THF puro não são capazes de doarem elétrons e não estabilizariam as dispersões de MWCNT.

O mecanismo envolvendo oxirredução do composto fenólico foi verificado a partir de análises de GC-MS conduzidas com um extrato de uma amostra concentrada de MWCNT, preparada por tratamento de ultrassom do material em solução concentrada de BHT (1×10^{-2} mol L^{-1}) em THF purificado (MWCNT-THF/BHT- H_2O). Foi preparada uma amostra similar empregando-se as mesmas condições experimentais, porém sem a adição de MWCNT (THF/BHT- H_2O). A Figura 19 (A) mostra cromatogramas das amostras THF/BHT- H_2O e MWCNT-THF/BHT- H_2O coletados após 12 min da injeção das amostras em modo de análise *splitless*.

FIGURA 19 – CROMATOGRAMAS DAS AMOSTRAS MWCNT-THF/BHT- H_2O E THF/BHT- H_2O (A); REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO E DIMERIZAÇÃO DO BHT (B).



FONTE: O autor.

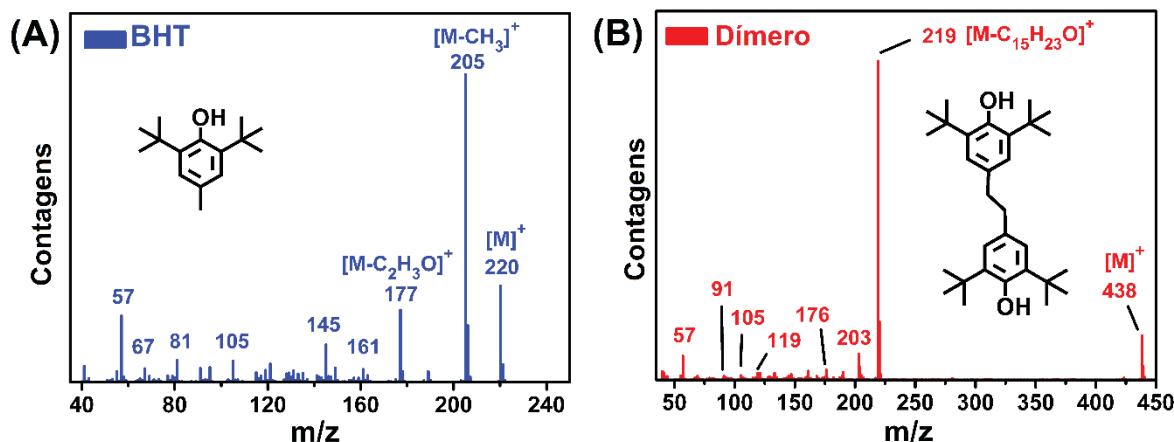
Nas condições experimentais adotadas, BHT aparece após 10,8 min da injeção e foi detectado apenas em outra análise utilizando-se o modo *split*, porque sua alta concentração satura o detector quando a análise é feita em modo *splitless*.

O pico de maior intensidade nos cromatogramas da Figura 19 (A) aparece em 28,4 min e está presente apenas no cromatograma da amostra MWCNT-THF/BHT-H₂O, e é referente ao composto 1,2-bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-etano, que é um derivado do BHT obtido pela oxidação *via* 1 elétron seguida de dimerização do produto de oxidação, como mostra a representação estrutural da Figura 19 (B), e é observado em oxidação de BHT promovida por radicais livres^[162] ou por calor^[163]. A amostra THF/BHT-H₂O que foi preparada segundo o mesmo procedimento, porém sem a presença dos nanotubos de carbono, não apresenta o pico do dímero, portanto, o BHT se oxida e dimeriza apenas na presença dos nanotubos de carbono.

Tanto a amostra contendo nanotubos quanto aquela preparada sem material de carbono apresentam um sinal intenso referente ao BHT. Portanto, a maior parte do composto adicionado não sofre alterações durante a dispersão sob ultrassom. Os outros picos da Figura 19 (A) são impurezas aromáticas dos solventes utilizados na preparação das amostras e apresentam baixa intensidade em relação aos compostos de interesse.

BHT remanescente e o dímero foram identificados por espectrometria de massas e a Figura 20 apresenta os espectros de massas do BHT (A) e do dímero (B) formado apenas na amostra contendo nanotubos de carbono (MWCNT-THF/BHT-H₂O). A Figura 20 (A) apresenta o espectro de massas do BHT com padrão de fragmentação característico^[163,164]. O íon molecular ($[M]^+$) tem razão massa/carga (m/z) igual a 220 e o pico base em 205 é referente a um fragmento formado pelo íon molecular menos um grupo metil ($[M-CH_3]^+$). O pico em 177 é referente ao fragmento 205 com perda adicional de CO ($[M-C_2H_3O]^+$), que é típico de compostos fenólicos. O sinal em 161 é referente ao fragmento 177 menos um grupo metil e próton, em 145 é referente ao fragmento 161 menos um grupo metil e próton. O sinal com razão m/z igual a 105 refere-se ao fragmento gerado pelo BHT menos um próton e dois grupos terc-butil e o fragmento 57 é referente a terc-butil.

FIGURA 20 – ESPECTROS DE MASSAS DE 2,6-DI-TERC-BUTIL-4-METILFENOL (BHT) (A), E 1,2-BIS-(3,5-DI-TERC-BUTIL-4-HIDROXIFENIL)-ETANO (DÍMERO DE BHT) (B), COM AS RESPECTIVAS ATRIBUIÇÕES DOS PRINCIPAIS SINAIS E COM REPRESENTAÇÕES ESTRUTURAIS DE CADA MOLÉCULA INSERIDA NOS RESPECTIVOS GRÁFICOS.



FONTE: O autor.

Análises em modo *splitless* detectaram o dímero 1,2-bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-etano apenas na amostra preparada com MWCNT, e o espectro de massas da Figura 20 (B) mostra o padrão de fragmentação característico desse dímero^[163,164]. O íon molecular apresenta razão m/z igual a 438 ([M]⁺) e o pico de base apresenta m/z igual a 219, que é referente à clivagem do grupo etila central da molécula ([M-C₁₅H₂₃O]⁺). O sinal em 203 refere-se ao fragmento 219 com perda de grupo metil e próton e o fragmento 57 é referente a grupos terc-butil.

Além do dímero do BHT identificado por MS, pode haver outros produtos de oxidação que não foram detectados nas condições experimentais adotadas. Contudo, os resultados de GC-MS mostram que a oxidação do BHT é a etapa determinante na preparação de dispersões e estabilização de nanotubos de carbono em THF. Esse fenol oxida e doa elétrons para o material, então os nanotubos de carbono tornam-se negativos, o que explica a origem e o sinal do potencial elétrico do material na dispersão MWCNT-THF. Os elétrons recebidos são alocados na banda de condução do material, o que aumenta o nível de Fermi e justifica o deslocamento das bandas Raman observado na Figura 15, e são os responsáveis pela estabilidade coloidal. Processo semelhante ocorre na amostra preparada com solução de hidroquinona em THF, que também é um fenol ativo frente a reações de oxidação como o BHT.

O material disperso é carregado negativamente por elétrons e, de acordo com o princípio da eletroneutralidade, o sistema como um todo é eletricamente

neutro. Desse modo, deve haver contra-íons positivos contrabalanceando as cargas negativas do material disperso, contra-íons esses que permanecem em parte na camada de Stern e parte na camada difusa da dupla camada elétrica dos nanotubos de carbono em THF.

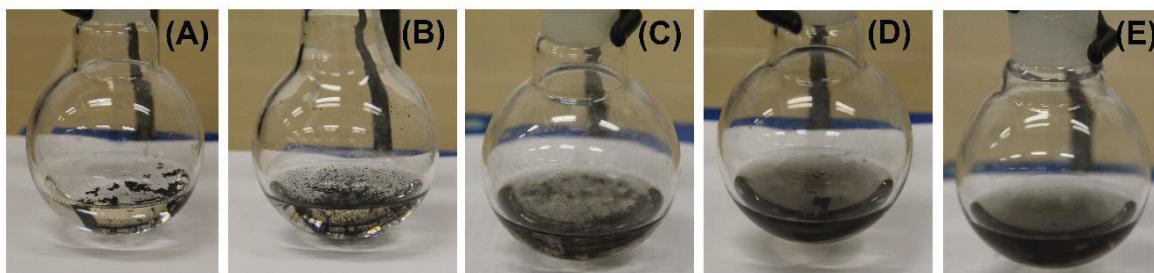
Apesar de demonstrar a oxidação do BHT, as análises não fornecem informações acerca desses contra-íons presentes, então pode-se formular algumas hipóteses plausíveis: (i) os contra-íons da dispersão MWCNT-THF são cátions radicais $\text{BHT}^{\cdot+}$, e essa hipótese é plausível porque BHT forma radicais estáveis, uma vez que apresenta grande impedimento estérico proveniente dos dois grupos t-butil adjacentes ao grupo hidroxila fenólico, e porque o solvente (THF) é estável e inerte, sendo capaz de manter espécies reativas em solução, como compostos radicalares ou organometálicos; (ii) os contra-íons da dispersão são prótons, porque durante a dimerização cada molécula de BHT perde um elétron e um próton, então pode haver prótons livres contrabalanceando as cargas negativas da dispersão MWCNT-THF.

Nakamura *et al.*^[73] reportaram a preparação de dispersões aquosas de nanotubos de carbono a partir da sonicação de nanotubos de paredes simples não modificados em extratos aquosos de chá verde. Esses extratos apresentam altos teores de compostos fenólicos e polifenólicos, e segundo os pesquisadores são esses compostos os responsáveis pela dispersão e estabilização dos materiais em água. Polifenóis são altamente passíveis de oxidação e por isso podem atuar como antioxidantes naturais^[165]. Entretanto, a oxidação de compostos fenólicos ou análogos, seguida de doação desses elétrons para nanomateriais de carbono, ainda não haviam sido demonstradas como as causas da estabilidade de dispersões de nanomateriais de carbono.

Cargas elétricas nas dispersões de MWCNT preparadas em diferentes solventes devem ser geradas por espécies distintas, dependendo do dispersante, e não apenas por elétrons ou buracos, porque os solventes estudados apresentam propriedades diversas. Em alguns casos, pode haver íons gerados por decomposição de solventes em ultrassom, produzidos durante a dispersão do material, que podem adsorvem na superfície e produzir cargas elétricas na superfície dos materiais e, conseqüentemente, potenciais zeta nas dispersões. No caso específico da dispersão MWCNT-THF, a oxidação do composto BHT é responsável pela estabilização eletrostática, porém o próprio solvente também

aparenta ter papel fundamental no processo. A Figura 21 apresenta fotografias de dispersões de MWCNT preparadas em soluções de BHT em éter etílico (A), acetonitrila (B), tolueno (C), etanol (D) e acetona (E) e mostra a relevância do solvente no processo de estabilização das dispersões de MWCNT.

FIGURA 21 – FOTOGRAFIAS DE MISTURAS PREPARADAS COM MWCNT E SOLUÇÃO 1×10^{-3} mol L⁻¹ DE BHT EM ÉTER ETÍLICO (A), ACETONITRILA (B), TOLUENO (C), ETANOL (D) E ACETONA (E).



FONTE: O autor.

Soluções de BHT em éter etílico (A), acetonitrila (B) ou tolueno (C) não são capazes de dispersar MWCNT como mostram os resultados da Figura 21. Apenas alguns solventes contendo BHT são capazes de formar dispersões estáveis de MWCNT como etanol (D) (parcialmente), acetona (E) e o próprio THF mostrado anteriormente. Tais resultados mostram que a dispersão e estabilização do material se trata de um efeito cooperativo entre o solvente e o BHT solubilizado, provavelmente em função da reatividade do BHT, do potencial de redução desse composto em diferentes solventes, e de algumas propriedades do próprio solvente.

Considerando-se o mecanismo proposto para a estabilização de MWCNT em THF contendo BHT, que é pautado na oxidação do BHT e redução dos nanotubos de carbono, solventes polares e pouco reativos como acetona e THF são melhores para estabilizar as espécies carregadas formadas no processo devido à solvatação, inércia química de tais líquidos e devido às baixas condutividades elétricas, sendo as duas últimas características relevantes para a manutenção de cargas estáticas em sólidos^[166].

Apesar de aparentar ser um fenômeno geral para nanomateriais de carbono dispersos em meios orgânicos, a estabilização eletrostática ainda é pouco estudada. Mesmo que a estabilidade de tais dispersões seja apenas cinética, uma vez que estão fora do equilíbrio termodinâmico, esses colóides de MWNT podem

permanecer dispersos por longos períodos, se os potenciais na camada de Stern forem suficientes, bem como se os dispersantes apresentarem inércia química e baixa condutividade elétrica.

A maioria dos solventes testados não formaram dispersões estáveis, o que indica que os potenciais elétricos gerados são praticamente nulos ou muito baixos. NMP, DMF e isopropanol formam dispersões menos estáveis e com potenciais elétricos menores. Clorofórmio e THF formam dispersões de MWCNT altamente carregadas e estáveis por várias semanas, no primeiro caso as moléculas do solvente são responsáveis pelo acúmulo de carga na superfície do material e no segundo essas cargas são produzidas por BHT, que é adicionado para evitar a formação de peróxido de THF.

4.2 DISPERSÕES AQUOSAS DE NANOTUBOS DE CARBONO A PARTIR DA DISPERSÃO DOS MATERIAIS EM SOLUÇÃO DE BHT EM THF

O estudo de dispersões de MWCNT discutido anteriormente foi pautado em sistemas não aquosos empregando-se diferentes solventes e observando-se o efeito do solvente e/ou de impurezas na estabilidade coloidal dessas dispersões. As dispersões mais estáveis são aquelas com os maiores potenciais elétricos na camada de Stern, ou seja, àquelas nas quais há maior repulsão eletrostática entre os nanotubos dispersos.

A estabilização da dispersão precursora aparenta ser um dos fatores preponderantes na preparação dos filmes finos em interfaces líquido-líquido, porque possibilita que os materiais migrem individualmente para a interface entre os líquidos e não na forma de agregados de nanotubos, os quais não formam filmes transparentes e contínuos. Essa correlação entre a estabilidade das dispersões e a formação dos filmes interfaciais será detalhada no próximo item dos Resultados.

A maioria dos solventes capazes de formarem dispersões de MWCNT altamente estáveis são miscíveis com solventes comumente disponíveis, por exemplo, THF é miscível com todos os solventes estudados, NMP forma sistema bifásico apenas com hexano e clorofórmio separa fase apenas com água, e os três solventes mencionados são solúveis ou miscíveis com a maioria dos outros líquidos. Desse modo, no contexto da preparação de filmes finos pelo método interfacial há grande relevância na obtenção de dispersões estáveis em solventes que formem misturas bifásicas com vários outros líquidos, uma vez que interface entre dois líquidos é fundamental para a preparação dos filmes finos por esse método.

A partir da formação de cargas elétricas e da alta estabilidade coloidal de dispersões de MWCNT em THF contendo BHT, e com base em uma metodologia recentemente proposta na literatura para a preparação de dispersões aquosas não passivadas e não funcionalizadas de grafeno^[74] e de nanotubos de carbono^[75] a partir dos respectivos compostos gráfiticos intercalados com potássio metálico, foi proposto um procedimento inovador para a preparação de dispersões aquosas de nanotubos de carbono de paredes simples ou múltiplas sem passivantes e sem modificações na superfície dos materiais.

Dispersões estáveis de nanotubos de carbono foram preparadas por tratamento de ultrassom dos respectivos sólidos em solução de BHT em THF purificado. Essas dispersões orgânicas foram adicionadas a certa quantidade de água deionizada, as misturas foram filtradas e foram mantidas sob purga de ar atmosférico para evaporar o THF, obtendo-se ao final dispersões aquosas de nanotubos de carbono também estáveis. A Figura 22 apresenta as fotografias das dispersões aquosas MWCNT-H₂O (A), SWCNT-A-H₂O (B) e SWCNT-H-H₂O (C) posicionadas ao lado direito de água deionizada e irradiadas com laser verde. As imagens foram obtidas logo após o término da purga com ar atmosférico.

FIGURA 22 – FOTOGRAFIAS DAS DISPERSÕES AQUOSAS MWCNT-H₂O (A), SWCNT-A-H₂O (B) E SWCNT-H-H₂O (C) POSICIONADAS À DIREITA DE FRASCOS CONTENDO ÁGUA DEIONIZADA E IRRADIADAS POR LASER VERDE.



FONTE: O autor.

As fotografias da Figura 22 mostram que a trajetória do laser é observada apenas nos frascos contendo nanotubos de carbono, e não é observada nos frascos contendo água posicionados entre o feixe incidente e as dispersões, o que revela a natureza coloidal das misturas preparadas com nanotubos através do efeito Tyndall^[123,124], que é um espalhamento elástico de luz por partículas dispersas em um coloide, responsável pela coloração branca e leitosa de alguns sistemas coloidais por exemplo.

Assim como as dispersões de grafeno^[74] e de nanotubos de carbono^[75] reportadas por Bepete *et al.*, as dispersões aquosas de nanotubos são interessantes pelo fato de utilizarem água como dispersante ao invés de solventes tóxicos e não voláteis, como NMP e derivados, amplamente utilizados como dispersantes para nanomateriais de carbono. Além disso, esse procedimento não necessita de passivantes ou de funcionalização na superfície dos materiais de carbono, os quais diminuem o contato elétrico entre os nanotubos após a deposição

e diminuem a condutividade elétrica pela ruptura das ligações sp^2 e introdução de defeitos e grupos funcionais em carbonos sp^3 respectivamente.

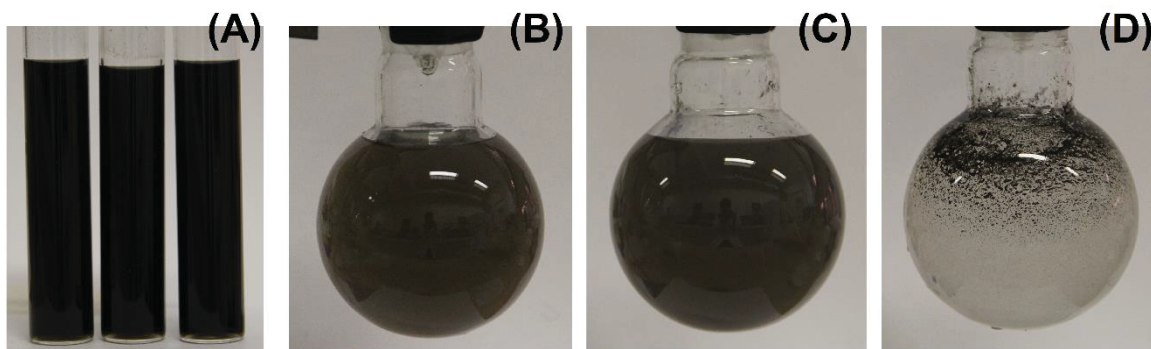
Além de ser o melhor solvente do ponto de vista ambiental, a água é imiscível com vários outros líquidos orgânicos o que é fundamental na preparação de filmes finos interfaciais. Por sua vez, dispersões de MWCNT preparadas em clorofórmio também sofrem acúmulo de carga elétrica como mostrado anteriormente, da mesma forma que as dispersões em THF contendo BHT, contudo clorofórmio é imiscível com água o que impossibilita a preparação de dispersões aquosas por processo análogo.

Experimentos de gravimetria e análises de TGA permitiram determinar as concentrações mássicas das dispersões MWCNT-H₂O, SWCNT-A-H₂O and SWCNT-H-H₂O iguais a 3,7, 1,2 e 2,3 mg L⁻¹ respectivamente. Apesar de terem sido preparadas com a mesma massa inicial, MWCNT-H₂O apresenta maior concentração do que SWCNT-H-H₂O porque nanotubos de carbono de paredes simples são mais difíceis de dispersar, uma vez que são mais hidrofóbicos, porque esses materiais apresentam menor concentração de defeitos e têm interações atrativas de van der Waals mais fortes do que os nanotubos de paredes múltiplas, o que dificulta a separação dos feixes em amostras de SWCNT.

Em relação à dopagem dos nanomateriais pela oxidação do BHT, os resultados de GC-MS da amostra concentrada de MWCNT-THF indicam que a maior parte do BHT adicionado permanece inalterado na amostra após o tratamento de ultrassom, apenas uma fração do BHT é convertida no dímero, e tal conversão ocorre somente na amostra contendo nanotubos. Desse modo, uma abordagem possível para a preparação de dispersões aquosas de nanotubos de carbono mais estáveis poderia ser pautada na utilização de mais BHT, que disponibilizaria mais elétrons para os materiais.

Contudo, BHT é pouco solúvel em água e altas concentrações do composto em solução de THF podem precipitar após a transferência para água. Dessa forma, há um valor ótimo de concentração de BHT que é suficiente para dispersar o material adicionado em THF e, ao mesmo tempo, evitar a precipitação da mistura após a transferência para água. A Figura 23 mostra a fotografia de dispersões orgânicas de MWCNT preparadas com soluções de BHT em THF de diferentes concentrações (A) e dispersões aquosas (B-D) preparadas com as dispersões orgânicas mostradas em (A).

FIGURA 23 – FOTOGRAFIAS DE DISPERSÕES ORGÂNICAS DE MWCNT PREPARADAS COM 0,5 mg DE SÓLIDO E SOLUÇÃO DE BHT EM THF PURIFICADO EM CONCENTRAÇÕES IGUAIS A 1×10^{-3} , 1×10^{-2} E $1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ DA ESQUERDA PARA A DIREITA (A); DISPERSÕES AQUOSAS PREPARADAS A PARTIR DE DISPERSÕES ORGÂNICAS DE MWCNT COM BHT EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES: 1×10^{-3} (B), 1×10^{-2} (C) E $1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ (D).

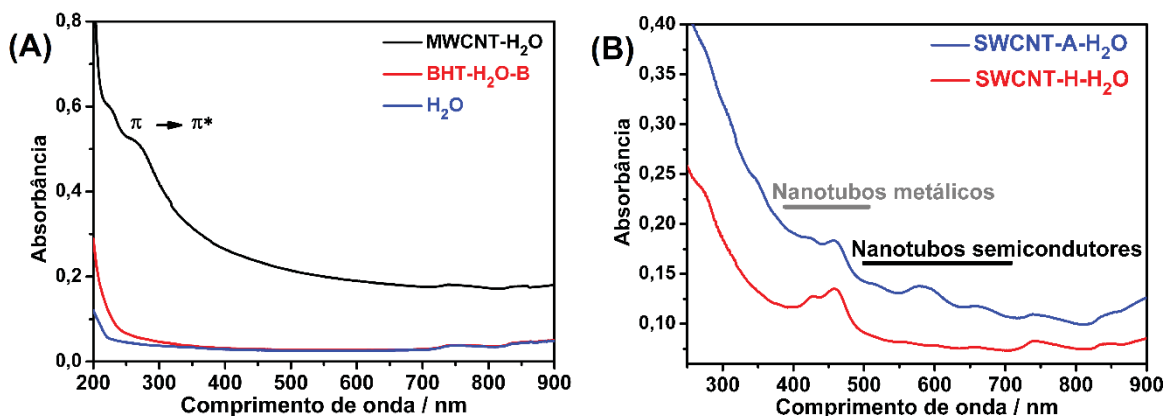


FONTE: O autor.

Dispersões orgânicas de MWCNT em THF mostrada na Figura 23 (A) podem ser preparadas com diferentes concentrações de BHT, o que mostra que soluções diluídas contêm BHT suficiente para dispersar e estabilizar todo o material adicionado. A Figura 23 (B-D) apresenta as dispersões aquosas preparadas com as respectivas dispersões orgânicas mostradas em (A). Altas concentrações de BHT como 1×10^{-2} ou $1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ podem ser utilizadas para a preparação de dispersões em THF, contudo, após a transferência para água, essas misturas resultam em precipitados brancos de BHT e agregados pretos de nanotubos de carbono, facilmente visualizados na Figura 23 (D), mas presentes também na mistura mostrada na Figura 23 (C). Esses resultados indicam que a faixa ótima de concentração de BHT em THF para a preparação de dispersões aquosas metaestáveis é entre 1×10^{-4} e $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, a qual foi empregada no procedimento experimental para a preparação de MWCNT-H₂O ($5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) e de SWCNT-A-H₂O e SWCNT-H-H₂O ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).

A Figura 24 (A) apresenta os espectros UV-Vis da dispersão MWCNT-H₂O, da amostra sem nanotubos BHT-H₂O-B e da água, e a Figura 24 (B) mostra os espectros das dispersões SWCNT-A-H₂O e SWCNT-H-H₂O, com detalhes nas regiões espectrais características de absorção de nanotubos metálicos e semicondutores.

FIGURA 24 – ESPECTROS UV-VIS DA DISPERSÃO MWCNT-H₂O, DA AMOSTRA BHT-H₂O-B PREPARADA SEM NANOTUBOS E DA ÁGUA (A); ESPECTROS DE UV-VIS DAS DISPERSÕES SWCNT-A-H₂O E SWCNT-H-H₂O, COM DETALHES NAS REGIÕES ESPECTRAIS DE ABSORÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO METÁLICOS E SEMICONDUTORES (B).



FONTE: O autor.

Os espectros de UV-Vis das três dispersões mostrados na Figura 24 (A-B) apresentam uma banda de absorção com máximo próximo a 260 nm que é referente à transição eletrônica entre as bandas π e π^* ^[7,167], com maior intensidade para MWCNT-H₂O devido à maior concentração mássica dessa dispersão. As bandas com máximos de intensidade em 270 nm e 750 nm estão presentes em todos os espectros de UV-Vis e são referentes ao BHT^[168] e à água^[169] respectivamente, como mostram os espectros da Figura 24 (A).

As bandas de absorção das dispersões de SWCNT mostradas na Figura 24 (B) são referentes às transições eletrônicas entre as singularidades de van Hove, que são os máximos de densidade eletrônica presentes em nanomateriais unidimensionais (1D) como nanotubos, nanofios, nanobastões^[170] e são decorrentes de confinamento quântico em uma direção. De acordo com regras de seleção^[2,7], as transições eletrônicas em nanotubos de carbono ocorre entre singularidades de van Hove simétricas em relação ao nível de Fermi. Em outras palavras, elétrons que ocupam a última singularidade da banda de valência podem sofrer uma transição até a primeira singularidade da banda de condução, sendo essa uma transição denominada de E_{11} , e outras transições eletrônicas possíveis são E_{22} , E_{33} etc.

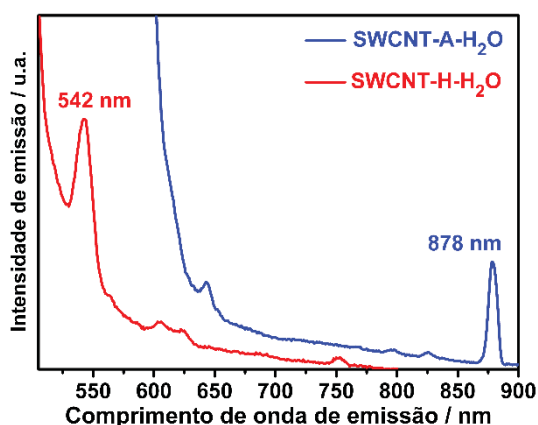
As bandas de absorção mostradas na Figura 24 (B) estão de acordo com a literatura acerca de dispersões de SWCNT^[171–175], que relata que tais amostras apresentam bandas de absorção pouco intensas e distribuídas por toda a região do visível e ultravioleta, além de bandas de absorção na região do infravermelho^{[171–}

^{175]} que não foram detectadas. Diferentes nanotubos de carbono, tanto semicondutores quanto metálicos, podem absorver radiação nos mesmos comprimentos de onda^[173], mesmo sendo materiais distintos, então cada banda de absorção dos espectros de UV-Vis da Figura 24 (B) é gerada por SWCNT de diferentes quiralidades.

As transições eletrônicas entre 380 e 500 nm são características de nanotubos metálicos e entre 500 e 710 nm são típicas de nanotubos semicondutores^[171–175], como destacado no gráfico. As transições eletrônicas mostradas na Figura 24 (B) são majoritariamente do tipo E_{11}^M e do tipo E_{22}^S para os nanotubos metálicos e semicondutores respectivamente^[171–175]. Contudo, essa tendência de absorção majoritária por nanotubos metálicos e semicondutores em regiões separadas é válida apenas para algumas amostras de SWCNT, dependendo da faixa de diâmetro e da composição da amostra em termos de quiralidades de nanotubos.

Além de absorção de radiação, SWCNT do tipo semicondutor apresentam fotoluminescência e a Figura 25 mostra os espectros de fotoluminescência das dispersões aquosas de SWCNT, sendo que os comprimentos de onda de excitação foram escolhidos com base nos máximos de absorbância dos espectros de UV-Vis mostrados na Figura 24 (B).

FIGURA 25 – ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA DAS DISPERSÕES SWCNT-A-H₂O E SWCNT-H-H₂O ADQUIRIDOS COM COMPRIMENTO DE ONDA DE EXCITAÇÃO IGUAIS A 582 E 457 nm RESPECTIVAMENTE.



FONTE: O autor.

O espectro da dispersão SWCNT-A-H₂O apresenta um sinal intenso de fotoluminescência com máximo em 878 nm, atribuído de acordo com a literatura a

nanotubos de carbono de quiralidade (6,4)^[171,172]. Os outros sinais menos intensos em 643 e 836 nm são referentes aos nanotubos de quiralidades (7,5) e (5,4) respectivamente. O espectro da dispersão SWCNT-H-H₂O mostrado também na Figura 25 (A) apresenta um sinal em 542 nm referente ao tubo (6,5), e outros menos intensos em 604, 623 e 752 nm dos nanotubos (8,4), (7,6) e (14,1) respectivamente. Todas as transições observadas são referentes a absorções E_{33}^S e emissões E_{22}^S , exceto para os nanotubos de quiralidades (5,4) e (6,4) que exibem transições entre E_{22}^S e E_{11}^S ^[171–173].

A fotoluminescência em amostras de nanotubos de carbono de paredes simples é causada exclusivamente por tubos semicondutores e é observada em dispersões aquosas de SWCNT com surfactantes^[171] e em dispersões aquosas de SWCNT sem passivantes ou modificações superficiais^[75]. A presença de sinais de fotoluminescência em dispersões de SWCNT indica que os nanotubos estão individualizados, porque nanotubos semicondutores perdem a luminescência em contato com os metálicos^[173,176–178]. Por sua vez, a individualização de nanotubos é fundamental para se acessar algumas propriedades de estruturas individuais como alta condutividade, alta resistência mecânica, e propriedades semicondutoras incluindo fotoluminescência.

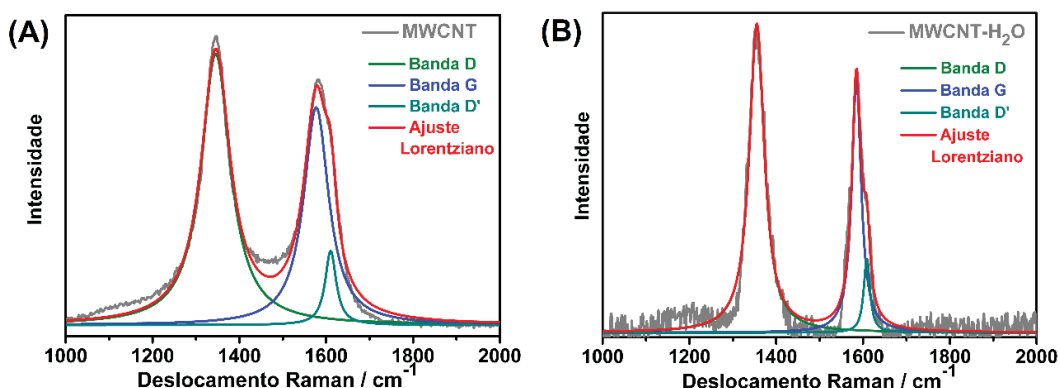
Ambas dispersões de SWCNT apresentam sinais de fotoluminescência, que não foram observados para a amostra preparada sem nanotubos, o que indica que os sinais são produzidos pelos materiais e não pelo BHT. Além disso, ambas dispersões apresentam sinais de fotoluminescência pouco intensos, devido à diminuição de intensidade causada pela água, que contribui para extinguir sinais de fotoluminescência através de perdas não radiativas, e devido à excitação em comprimentos de onda que são máximos de intensidade no espectro de UV-Vis, mas que não são referentes à transições eletrônicas de tubos específicos, uma vez que cada banda do espectro de UV-Vis pode ter contribuição de várias absorções como mencionado. Quando a radiação incidente não coincide com um valor exato de absorção de um SWCNT de quiralidade específica também é observada fotoluminescência, mas a intensidade é menor como mostram os mapas 2D de fotoluminescência da literatura^[75,171,172], de comprimento de onda de excitação em função do comprimento de onda da emissão.

Outra razão para a perda de intensidade tanto de fotoluminescência quanto de absorção de radiação, mostrada anteriormente nos espectros de UV-Vis, é a

dopagem remanescente causada pelos elétrons doados pelo BHT durante a dispersão dos materiais em THF. Esses elétrons preenchem níveis de energia na banda de condução dos diferentes nanotubos de carbono e aumentam os respectivos níveis de Fermi. Desse modo, algumas singularidades de van Hove acima do nível de Fermi são preenchidas no processo e diminuem a intensidade das transições eletrônicas.

As cargas elétricas permanecem nos materiais após a transferência para a água e evaporação do THF como mostram as medidas de potenciais zeta para as dispersões MWCNT-H₂O, SWCNT-A-H₂O e SWCNT-H-H₂O que forneceram valores experimentais iguais a -31, -28 and -27 mV respectivamente. Essa dopagem remanescente altera a estrutura eletrônica dos materiais e pode ser monitorada por espectroscopia Raman, como discutido anteriormente para as dispersões orgânicas de MWCNT. A Figura 26 mostra os espectros Raman de MWCNT (A) e de MWCNT-H₂O após a subtração espectral (B).

FIGURA 26 – ESPECTROS RAMAN DO SÓLIDO MWCNT (A) E DA DISPERSÃO MWCNT-H₂O APÓS A SUBTRAÇÃO ESPECTRAL (B), COM OS RESPECTIVOS AJUSTES LORENTZIANOS.



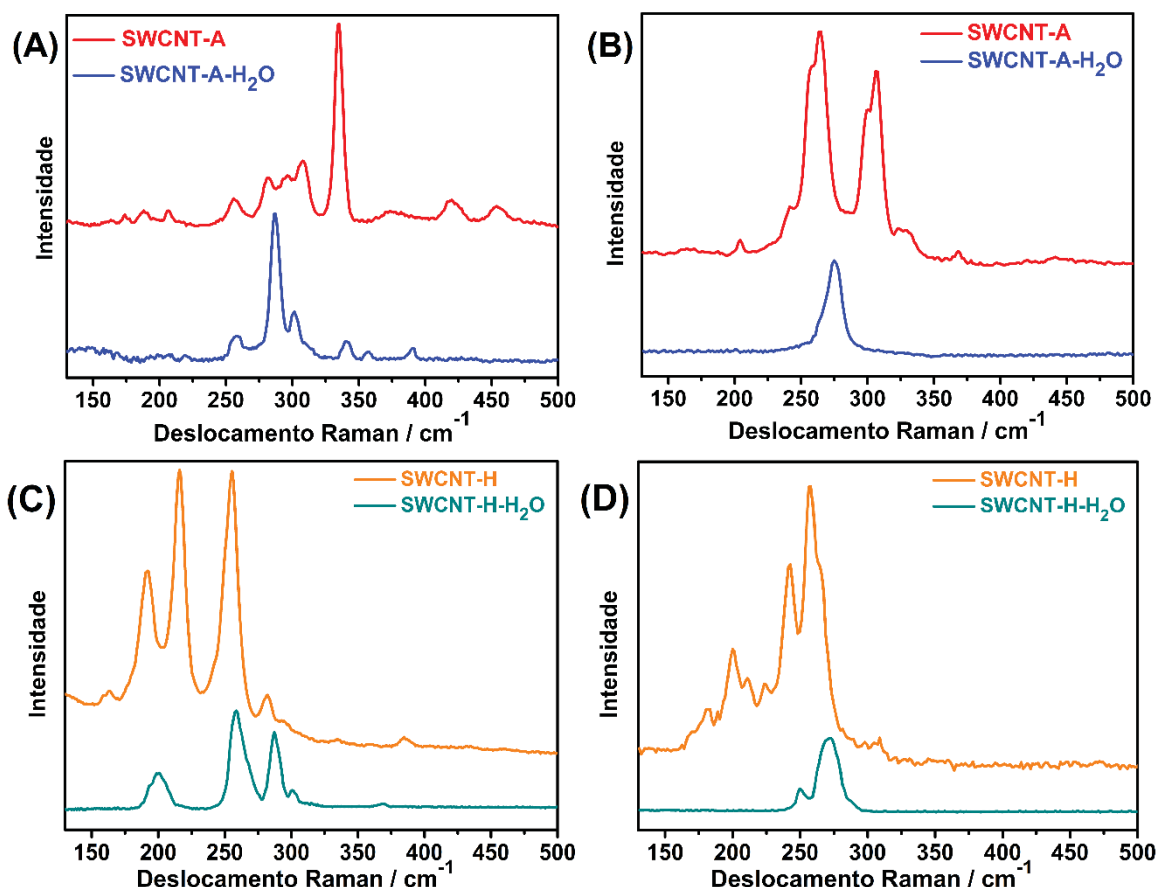
FONTE: O autor.

O espectro Raman do sólido MWCNT apresentam as bandas D, G e D' entre 1000 e 2000 cm⁻¹ como mencionado anteriormente. O espectro da dispersão MWCNT-H₂O apresenta as bandas D, G and D' com máximos em 1355, 1585 e 1609 cm⁻¹ respectivamente, com diminuição de intensidade de todas as bandas e mudança na posição dos máximos para maiores deslocamentos Raman em relação ao MWCNT sólido (9 cm⁻¹ para a banda D e 8 cm⁻¹ para a banda G), da mesma maneira que as dispersões MWCNT-THF e MWCNT-clorofórmio. As cargas negativas acumuladas na dispersão MWCNT-H₂O provenientes da oxidação do

BHT preenchem a banda de condução do material e deslocam o nível de Fermi, que suprime a anomalia de Kohn da mesma forma que observado para MWCNT-THF, e corrobora a hipótese acerca da estabilidade coloidal das dispersões aquosas ser causada pelo acúmulo de cargas elétricas negativas nos nanotubos de carbono.

A Figura 27 apresenta espectros Raman do sólido SWCNT-A e da dispersão SWCNT-A-H₂O coletados com laser vermelho (A) e verde (B), e espectros Raman do sólido SWCNT-H e da dispersão SWCNT-H-H₂O obtidos com laser vermelho (C) e verde (D), e todos os espectros das dispersões mostrados foram obtidos após a subtração do espectro da água.

FIGURA 27 – ESPECTROS RAMAN DO SÓLIDO SWCNT-A E DA DISPERSÃO SWCNT-A-H₂O APÓS A SUBTRAÇÃO ESPECTRAL DO ESPECTRO DA ÁGUA OBTIDOS COM LASER VERMELHO (A) E LASER VERDE (B); ESPECTROS RAMAN DO SÓLIDO SWCNT-H E DA DISPERSÃO SWCNT-H-H₂O APÓS A SUBTRAÇÃO ESPECTRAL DO ESPECTRO DA ÁGUA OBTIDOS COM LASER VERMELHO (C) E LASER VERDE (D);



FONTE: O autor.

Quando a energia do laser ou da radiação incidente coincide ou se aproxima da energia de uma transição eletrônica da amostra, o elétron excitado pela radiação sofre uma transição para um nível de energia real, ao invés de um nível virtual como ocorre no espalhamento Raman usual. Essa coincidência de energias aumenta em várias ordens de magnitude a intensidade dos sinais Raman e recebe o nome de espalhamento Raman ressonante. Como os nanotubos de carbono de paredes simples apresentam transições eletrônicas bem definidas, e como amostras de SWCNT apresentam uma mistura de nanotubos com bandas de absorção distribuídas por todo o espectro, existe sempre grande probabilidade de alguns nanotubos estarem em ressonância com a radiação incidente, então os sinais que aparecem nos espectros Raman de amostras de SWCNT são sempre gerados por Raman ressonante^[2,145,179].

A região do espectro Raman mostrada nos gráficos da Figura 27 apresenta os modos vibracionais de respiração dos nanotubos de carbono, chamados de modos RBM (*Radial Breathing Modes*), que são modos vibracionais referentes à vibração em fase dos átomos da parede do tubo na direção radial^[2,145,179], e são modos característicos de amostras de SWCNT. Os espectros da dispersão SWCNT-A-H₂O apresentam diminuição generalizada de intensidade e mudança dos máximos de intensidade para maiores deslocamentos Raman em relação ao sólido SWCNT-A, da mesma maneira que MWCNT-H₂O em relação a MWCNT, o que indica que os espectros Raman das amostras de SWCNT são afetados pela supressão da anomalia de Kohn.

Além disso, alguns modos RBM do sólido SWCNT-A estão ausentes no espectro de SWCNT-A-H₂O. Embora a interpretação dessa observação experimental não seja conhecida, pode-se propor algumas explicações plausíveis: (i) um indicativo de preenchimento da banda de condução dos materiais por elétrons^[151,179,180]. Apesar da amostra SWCNT-A ser rica em nanotubos de carbono do tipo semicondutores, ela também apresenta nanotubos metálicos que apresentam anomalia de Kohn, e após o recebimento de elétrons (discutido anteriormente, decorrente da estabilização da dispersão), os modos vibracionais diminuiriam de intensidade e praticamente desapareceriam do espectro.

Os modos RBM remanescentes nos espectros da dispersão SWCNT-A-H₂O mostrados na Figura 27 (A-B) adquiridos com os dois tipos de laser seriam referentes a alguns nanotubos semicondutores que não apresentariam anomalia

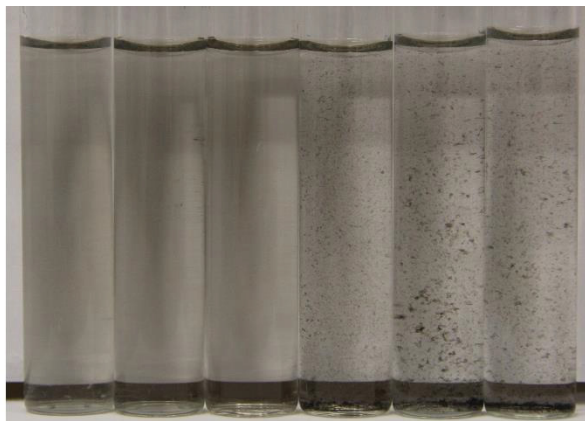
de Kohn e não sofreriam influência da dopagem. Desse modo, os sinais desses nanotubos passariam a dominar o espectro como um todo, como observado na Figura 27.

Outra explicação plausível seria que (ii) durante o preparo inicial das dispersões em THF, as interações BHT/Nanotubos seriam mais eficazes entre algumas quiralidades de nanotubos, em detrimento de outras, causando uma “separação” da mistura de nanotubos no início do processo. Como descrito na Parte Experimental, na etapa de adição da água na dispersão inicial de nanotubos em THF/BHT, parte dos nanotubos não se dispersa e é separada por filtração, o que poderia estar relacionado a essas quiralidades que não interagiram de forma eficiente com o BHT. Estudos mais aprofundados ainda são necessários para elucidar essa questão, e fazem parte da continuidade natural desse trabalho. A mesma tendência ocorre nos espectros da amostra SWCNT-H-H₂O como mostra a Figura 27 (C-D) e ainda mais acentuado, uma vez que tal amostra apresenta maior porcentagem de nanotubos de carbono metálicos.

As dispersões aquosas apresentam carga negativa na superfície, mas são sistemas eletricamente neutros, então há contra-íons positivos presentes na camada de Stern e na camada difusa que tornam as dispersões como um todo (e não só o material) eletricamente neutras. No caso das dispersões aquosas, os portadores de carga positiva, que são contra-íons dos nanotubos dispersos, devem ser prótons. Como mencionado, o dímero do BHT foi detectado na amostra MWCNT-THF/BHT-H₂O, preparada de modo semelhante à dispersão aquosa MWCNT-H₂O, mas com maior concentração mássica, e esse dímero é produzido pela oxidação de duas moléculas de BHT, que perde um elétron e um próton cada. Os elétrons são então capturados pelo material e os prótons permanecem livres e contrabalanceiam as cargas negativas dos materiais dispersos.

Além de alterar a estrutura eletrônica dos materiais, as cargas provenientes da oxidação do BHT fornecem estabilidade coloidal para as dispersões aquosas de nanotubos de carbono, da mesma forma que para as dispersões orgânicas de MWCNT preparadas em solução de BHT em THF. A dispersão MWCNT-H₂O foi testada quanto a sua susceptibilidade à coagulação com cloreto de sódio e o resultado está mostrado na Figura 28.

FIGURA 28 – FOTOGRAFIA DE EXPERIMENTO DE HOMOCOAGULAÇÃO DE MWCNT-H₂O COM SOLUÇÕES DE CLORETO DE SÓDIO, COM CONCENTRAÇÃO CRESCENTE DA ESQUERDA PARA DIREITA: SOLVENTE PURO, 1×10^{-5} , 1×10^{-4} , 1×10^{-3} , 1×10^{-2} , 1×10^{-1} mol L⁻¹.



FONTE: O autor.

A homocoagulação dos nanotubos dispersos ocorre com baixas concentrações de eletrólitos, similar às dispersões orgânicas de MWCNT discutidas anteriormente, o que demonstra a estabilização eletrostática e a natureza liofóbica das dispersões aquosas. Essa semelhança sugere que o mesmo mecanismo e comportamento regem tanto as dispersões orgânicas quanto as aquosas, e aponta para uma generalização dos conceitos que será discutida no decorrer do texto.

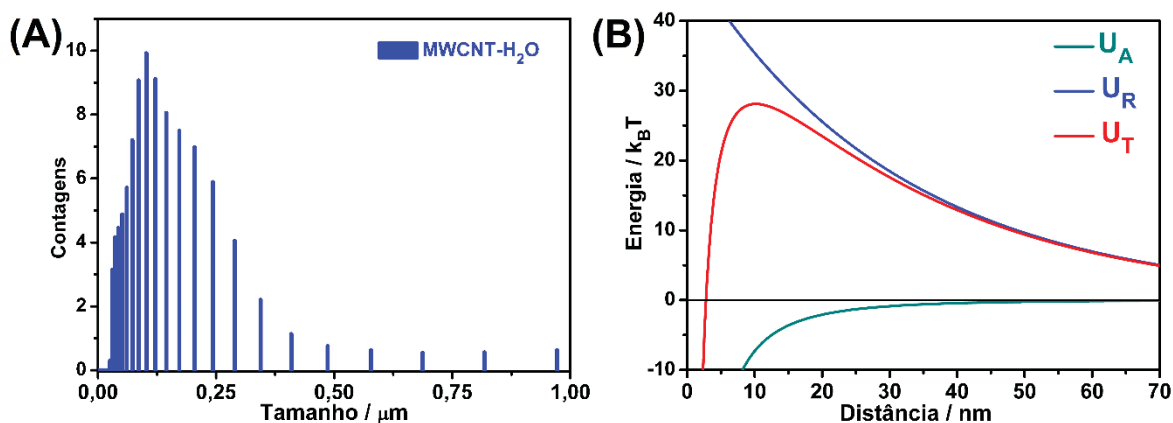
Dispersões negativamente carregadas como a dispersão aquosa MWCNT-H₂O são sensíveis à valência do cátion adicionado e são praticamente indiferentes à valência dos ânions. Cátions de maiores valência induzem coagulação em menores concentrações devido ao maior aumento da força iônica, que varia com o quadrado da valência^[68,123,124,132]. O valor de CCC para o experimento com NaCl é igual a 1×10^{-3} mol L⁻¹, que combinado com o potencial zeta experimental de -31 mV (ψ_δ) e com a Equação 2, fornece $1,73 \times 10^{-19}$ J para a constante de Hamaker efetiva dos nanotubos de carbonos na dispersão MWCNT-H₂O, que está de acordo com os valores da literatura para nanotubos interagindo através de líquidos^[139–141,181].

Os resultados de homocoagulação também indicam que não há estabilização estérica ou por solvatação. Se houvesse tais estabilizações, além da repulsão eletrostática, o sistema coagularia apenas com concentrações altas de eletrólitos entre 0,1 e 1 mol L⁻¹ tipicamente. Apesar de nenhum surfactante ou polímero ter sido adicionado no preparo das dispersões, e do BHT e seus derivados não modificarem a superfície dos materiais, alguns trabalhos da literatura relatam que determinados solventes e moléculas orgânicas podem sofrer reações químicas

sob ultrassom e gerar produtos poliméricos ou produtos que são reativos frente a superfícies de carbono. Os resultados de homocoagulação, contudo, indicam que tais modificações não ocorrem ou não são relevantes para o comportamento do sistema.

A Figura 29 (A) mostra a distribuição de tamanhos de partículas medida por espalhamento de luz dinâmico (DLS). A dispersão MWCNT-H₂O é caracterizada por uma distribuição larga de tamanhos, típica de dispersões liofóbicas^[124].

FIGURA 29 – RESULTADO DE DLS DA DISPERSÃO MWCNT-H₂O MOSTRANDO NÚMERO DE PARTÍCULAS EM FUNÇÃO DO TAMANHO (A); GRÁFICO DE ENERGIA DE INTERAÇÃO (U) EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA ENTRE PARTÍCULAS (D) DE ACORDO COM A TEORIA DLVO, COM AS INTERAÇÕES TOTAL (U_T), ATRATIVA (U_A) E REPULSIVA (U_R) PARA A DISPERSÃO AQUOSA MWCNT-H₂O (B).



FONTE: O autor.

A anisotropia dos nanotubos de carbono não é observada porque a detecção é feita em ângulo fixo de 90°, apenas se observa a distribuição de tamanhos dos agregados, cujo tamanho médio é igual a 100 nm. Essa análise de DLS é uma aproximação que considera que o sistema é formado por partículas esféricas, e o resultado mostrado na Figura 29 (A) é equivalente a uma distribuição de tamanhos para uma amostra formada por esferas de mesmos volumes que os nanotubos de carbono. Com base nessa aproximação para partículas esféricas equivalentes, pode-se considerar que a dispersão MWCNT-H₂O apresenta esferas de raio médio (a) igual a 50 nm, metade do diâmetro hidrodinâmico médio determinado experimentalmente.

A partir da equação de Stokes-Einstein para o coeficiente de difusão e da equação de diâmetro hidrodinâmico (D_H), reportada por Nair e colaboradores^[182] para nanotubos de carbono, é possível calcular o diâmetro hidrodinâmico médio

nominal dos nanotubos. A equação descrita por Nair e colaboradores^[182] expressa um valor de D_H em função do logaritmo natural da razão entre o comprimento e o diâmetro dos nanotubos. Considerando-se as dimensões nominais do sólido MWCNT fornecidas pelo fabricante ($d = 9,5 \text{ nm}$ e $L = 1,5 \text{ }\mu\text{m}$, diâmetro e comprimento respectivamente), obtém-se um valor igual a 278 nm para D_H nominal da amostra MWCNT.

O valor de diâmetro hidrodinâmico experimental de 100 nm é menor que o valor nominal calculado com as dimensões dos nanotubos, e está condizente com o processo de preparação das dispersões aquosas, uma vez que tratamentos de ultrassom são conhecidos por fragmentar partículas sólidas^[130,131,160], inclusive nanotubos de carbono^[183,184], e nanotubos com menores comprimentos (L) apresentam menores diâmetros hidrodinâmicos (D_H)^[182].

Semelhante às dispersões orgânicas, o comportamento coloidal das dispersões aquosas pode ser descrito pela teoria DLVO^[123,124], considerando-se a expressão para esferas mostrada na Equação 1. A constante de Hamaker efetiva calculada a partir dos resultados de homocoagulação e o raio médio fornecido pela análise de DLS foram utilizados no cálculo da energia de Gibbs total de interação entre partículas esféricas dispersas em meio líquido (U_T) e a Figura 29 (B) mostra a curva resultante para a dispersão MWCNT- H_2O .

O gráfico da Figura 29 (B) mostra a interação de van der Waals, que é atrativa entre as partículas e é negativa porque contribui para a diminuição da energia total, e mostra a interação eletrostática, repulsiva entre as partículas dispersas e é positiva porque contribui para a manutenção da alta energia do sistema disperso. A soma das duas interações resulta na interação total U_T que apresenta máximo de aproximadamente $28 \times k_B T$. A interação total é uma barreira de energia para o processo de coagulação, análogo à energia de ativação do processo. Quanto mais positivo for o valor da barreira, menor é a probabilidade de ocorrer coagulação.

O valor positivo de U_T indica que a repulsão eletrostática é maior que a atração de van der Waals, e valores acima de $10 \times k_B T$ aproximadamente são suficientes para manter o sistema disperso por longos períodos^[185]. Mesmo com uma barreira de energia relativamente alta, o sistema apresenta apenas estabilidade cinética porque todas as dispersões aquosas preparadas estão fora do equilíbrio termodinâmico, como mencionado para a dispersões orgânicas de

MWCNT. Contudo, a dispersão MWCNT-H₂O permanece dispersa por algumas semanas e então começa a apresentar precipitados. A menor estabilidade temporal em relação ao esperado segundo os cálculos se deve à perda de repulsão eletrostática, que provavelmente ocorre devido à perda de densidade de carga com o passar do tempo. Essa hipótese será testada e explorada em maior profundidade nos experimentos realizados com dispersões de fulereno C₆₀, que serão discutidos na seção 4.4.

Os resultados apresentados nessa seção foram relativos à uma nova metodologia de preparação de dispersões aquosas estáveis de nanotubos de carbono (*multi-* e *single-walled*). Foram obtidas dispersões aquosas de nanotubos de carbono de paredes simples e múltiplas partindo-se de dispersões em THF que foram transferidas para água. Após a evaporação do THF, as dispersões conservam as cargas negativas recebidas durante a sonicação em THF com BHT, e essas cargas estabilizam as dispersões aquosas. Além disso, a obtenção de dispersões aquosas com nanotubos individualizados sem tratamentos de funcionalização superficial, sem a utilização de aditivos ou passivantes e sem a utilização de solventes tóxicos e pouco voláteis torna tais coloides promissores para futuras aplicações.

4.3 EFEITOS DE SOLVENTES NA AUTO-ORGANIZAÇÃO DE MWCNT COMO FILMES FINOS EM INTERFACES LÍQUIDO-LÍQUIDO

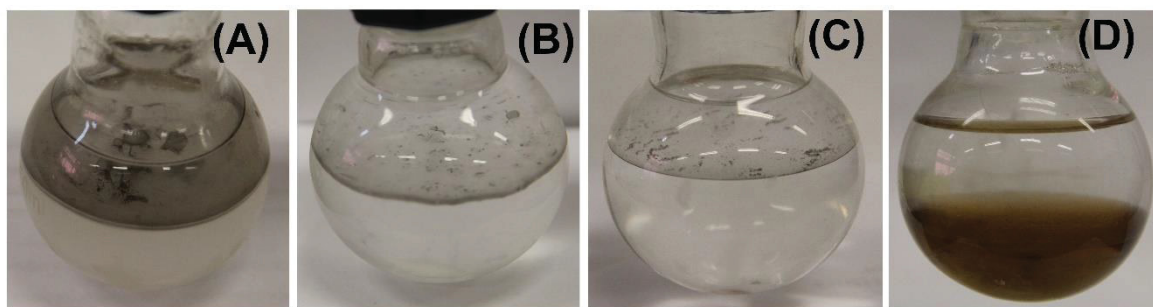
O método interfacial de preparação de filmes finos de nanotubos de carbono em interfaces líquido-líquido é pautado na dispersão do material em um solvente ou solução, que contribui para a individualização dos nanotubos, e mistura dessa dispersão com solventes imiscíveis sob agitação, que promove o aumento da área interfacial total e migração do material para a interface entre os líquidos. Após cessar a agitação, a macroemulsão instável formada durante a agitação separa fases e o material permanece adsorvido na interface líquido-líquido macroscópica formada entre os líquidos.

O conhecimento de algumas propriedades das dispersões orgânicas e aquosa de MWCNT, como a estabilidade coloidal, formação de cargas elétricas na superfície dos materiais e individualização dos nanotubos, permite correlacionar propriedades das dispersões com características dos filmes finos interfaciais preparados. Desse modo, a discussão anterior acerca das dispersões de MWCNT é fundamental para se entender o processo e alguns dos parâmetros relevantes na formação de filmes finos pelo método interfacial.

Foram preparados filmes finos pelo método interfacial empregando-se dois procedimentos: (i) a partir da mistura da dispersão aquosa MWCNT-H₂O com solventes orgânicos imiscíveis; (ii) dispersando o sólido MWCNT em diferentes solventes orgânicos e misturando essas dispersões orgânicas com solventes imiscíveis. Os solventes utilizados estão descritos na Tabela 4 mostrada na seção Experimental e foram escolhidos por serem imiscíveis com água, que é o dispersante da amostra MWCNT-H₂O empregada como precursora para os filmes finos, e por esses solventes apresentarem propriedades físico-químicas diversificadas, incluindo diferentes valores de tensão interfacial quando misturados com água. De modo geral, a tensão interfacial de uma mistura líquida apresenta um valor intermediário entre os valores das tensões superficiais dos líquidos puros. Existem interações específicas na interface entre líquidos que contribuem para a diminuição da tensão interfacial, como ligações de hidrogênio, interações dipolares ou ácido-base^[132,186–188]. Então, líquidos com estrutura e grupos químicos semelhantes em geral apresentam menores tensões interfaciais e tendem a serem cada vez mais solúveis ou até miscíveis (sem interface).

A Figura 30 mostra fotografias dos sistemas MWCNT-H₂O/tolueno (A), MWCNT-H₂O/hexano (B), MWCNT-H₂O/éter etílico (C) e MWCNT-H₂O/anilina (D) em balões de fundo redondo de 50 mL após 24 h de agitação a 2500 rpm.

FIGURA 30 – FOTOGRAFIAS DAS MISTURAS FORMADAS POR MWCNT-H₂O E TOLUENO (A), HEXANO (B), ÉTER ETÍLICO (C), OU ANILINA (D) DENTRO DE BALÃO DE FUNDO REDONDO APÓS 24 h DE AGITAÇÃO A 2500 rpm.



FONTE: O autor.

Filmes interfaciais podem ser identificados como películas finas e transparentes adsorvidas na interface líquido-líquido. De acordo com as imagens da Figura 30, apenas as misturas MWCNT-H₂O/tolueno e MWCNT-H₂O/hexano formaram filmes finos, caracterizados também pelas regiões escuras formadas por dobras da película na interface e vistas mais claramente na Figura 30 (A). Na mistura com éter etílico, os MWCNTs migraram para a interface L/L após as 24 h de agitação, mas de forma descontínua e sem as características de um filme fino comentadas anteriormente – comportando-se de uma maneira similar a um “precipitado” na interface (Figura 30 (C)). E na mistura água/anilina, não houve sequer a migração dos MWCNTs para a interface L/L, esses permanecendo dispersos em uma das fases líquidas (Figura 30 (D)).

Dentre os 12 solventes empregados, apenas os que formam interfaces aquosas com tensão interfacial maior que 20 mJ m⁻² produzem filmes finos interfaciais, e todas as 8 misturas com essa característica formam filmes com aspecto semelhante ao mostrado na Figura 30 (A,B). Misturas líquidas com tensão interfacial menor que esse valor não formam filmes finos, apenas agregados que permanecem adsorvido na interface líquido-líquido, como mostrado na Figura 30 (C) para a mistura MWCNT-H₂O/éter etílico, ou material suspenso em uma das fases, por exemplo na mistura MWCNT-H₂O/anilina.

A energia interfacial é de grande relevância para a adsorção de partículas em interfaces líquidas porque a energia motriz dessa adsorção é diretamente proporcional à tensão superficial ou interfacial como mostra a expressão de Pickering para partículas esféricas^[106,107] apresentada na Equação 3^[106].

$$E = \gamma_{AB} 2\pi a^2 (1 - \cos \theta_{AB})^2$$

Equação 3

O termo γ_{AB} é a tensão interfacial, a é o raio da partícula e θ_{AB} é o ângulo de contato da partícula na interface. De acordo com a Equação 3, quanto maior for a partícula ou a tensão interfacial maior será a tendência de adsorção do sólido na interface, ou maior o ganho energético após a adsorção. A expressão de Pickering também mostra que o maior ganho energético ocorre para ângulos de contato próximos de 90° , que representa molhabilidade parcial por ambas as fases (água e óleo ou água e ar). Segundo Booth e Dryfe^[106], a redução de energia livre para a adsorção de micropartículas em interfaces líquidas é da ordem de 10^7 $k_B T$, resultando assim em adsorções irreversíveis e estruturas expressivamente estáveis.

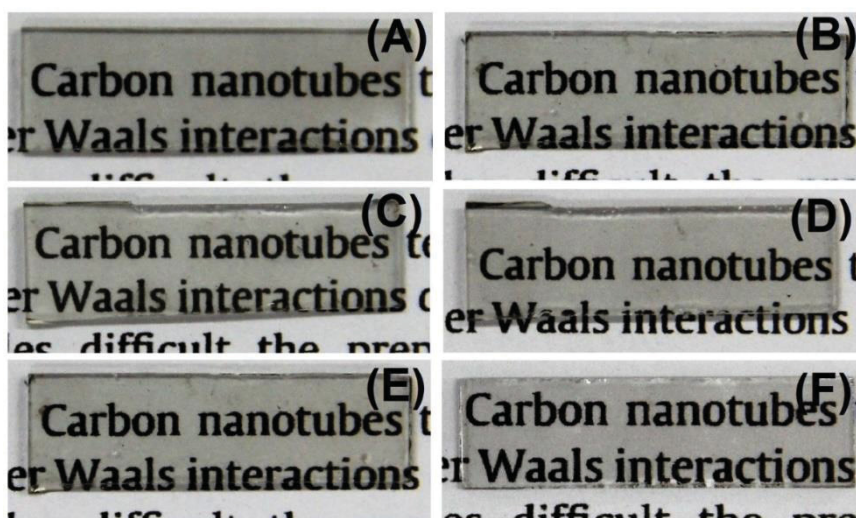
Apesar de nanotubos de carbono não serem partículas esféricas, eles podem ser considerados esféricos, como discutido anteriormente, e o raio da partícula na equação de Pickering é tomado como uma constante para todos os filmes preparados em diferentes interfaces, uma vez que a dispersão precursora é a mesma. Em termos de molhabilidade, todos os solventes orgânicos testados são capazes de molhar os nanotubos de carbono, uma vez que apresentam baixos valores de tensão superficial, e também são capazes de molhar a cavidade do interior dos nanotubos, que é molhável por líquidos com tensão superficial menor que 200 mJ m^{-2} ^[189].

Como o raio e o $\cos\theta$ são considerados constantes, ou com pouca variação para as diferentes interfaces no caso específico do segundo, a maior influência da formação ou não de filmes finos pode ser atribuída à tensão interfacial. Desse modo, pode-se postular que a primeira condição de formação de filme fino de nanotubos de carbono pelo método interfacial é que a tensão interfacial seja maior que 20 mJ m^{-2} , o que mostra a relevância da equação de Pickering para a

compreensão do processo de formação dos filmes finos nas interfaces líquido-líquido.

Os filmes finos formados através das misturas que efetivamente originaram filmes foram depositados sobre substratos de vidro, e a Figura 31 mostra fotografias destes filmes.

FIGURA 31 – FOTOGRAFIAS DE FILMES FINOS DEPOSITADOS SOBRE VIDRO: MWCNT-H₂O/TOLUENO (A), MWCNT-H₂O/HEXANO (B), MWCNT-H₂O/CICLOEXANO (C), MWCNT-H₂O/BENZENO (D), MWCNT-H₂O/HEXADECANO (E), E MWCNT-H₂O/ISOOCTANO (F).



FONTE: O autor.

Todos os filmes finos mostrados na Figura 31 apresentam o mesmo aspecto visual, com material recobrendo o substrato homogeneamente sem agregados visíveis, o que contribui para maior transmitância de radiação visível. Em nenhum dos sistemas foi observado formação de agregados na interface líquido-líquido, apenas as dobras características de filmes interfaciais.

Dentre as 8 misturas de solventes com tensão interfacial mínima, apenas os filmes finos formados pelas misturas água/clorofórmio e água/nitrobenzeno não foram depositados. A água é menos densa que esses solventes e permanece na fase superior, o que dificulta a deposição porque o alto valor de tensão superficial da água contribui para a formação de gotas sobre o substrato, que removem material durante a deposição. Solventes orgânicos ou solventes menos densos devem constituir a fase superior, porque molham e se espalham^[68,132] sobre o substrato e o material depositado melhor que água.

Como discutido anteriormente, clorofórmio é o melhor solvente para dispersar nanotubos de carbono, uma vez que THF puro não dispersa MWCNT, além de ser capaz de dispersar concentrações relativamente altas de nanotubos de paredes múltiplas ou de dispersar nanotubos de paredes simples, que apresentam menos defeitos estruturais e formam feixes e agregados mais difíceis de separar do que os de paredes múltiplas. Nesse caso, é possível preparar filmes finos, contudo é necessário adicionar uma etapa antes da deposição do material no substrato, que é a troca de solvente orgânico por outro solvente menos denso. Esse procedimento foi reportado em trabalhos anteriores por Souza *et al.*^[48], mas não foi realizado porque a principal questão explorada é a formação de filmes finos, que é possível mesmo em misturas com solventes mais densos que água, desde que a tensão interfacial seja maior que 20 mJ m^{-2} .

A homogeneidade dos filmes finos mostrados na Figura 31 foi avaliada por medidas de resistência elétrica de folha com método de 4 pontas^[190], utilizado geralmente na caracterização de filmes finos e que fornece a resistência elétrica de superfície (ao invés da resistência volumétrica como fornece a lei de Ohm). Os valores de resistência elétrica de folha médias estão apresentados na Tabela 6.

TABELA 6 – VALORES DE RESISTÊNCIA DE FOLHA E DE TRANSMITÂNCIA EM 550 nm PARA FILMES FINOS OU MISTURAS PREPARADAS COM DISPERSÕES ORGÂNICAS OU DISPERSÃO AQUOSA DE MWCNT.

Amostra ^A	$\Omega / \text{k}\Omega \square^{-1}$	Transm. / %	Amostra ^A	$\Omega / \text{k}\Omega \square^{-1}$	Transm. / %
H ₂ O / Hexano	43	73	Tolueno / H ₂ O	33	73
H ₂ O / Cicloexano	90	81	Hexano / H ₂ O	38	57
H ₂ O / Tolueno	34	74	Cicloexano / H ₂ O	21	65
H ₂ O / Benzeno	37	72	Benzeno / H ₂ O	41	63
H ₂ O / Isooctano	37	81	Hexadecano / H ₂ O	320	64
H ₂ O / Hexadecano	63	75	Isooctano / H ₂ O	246	52

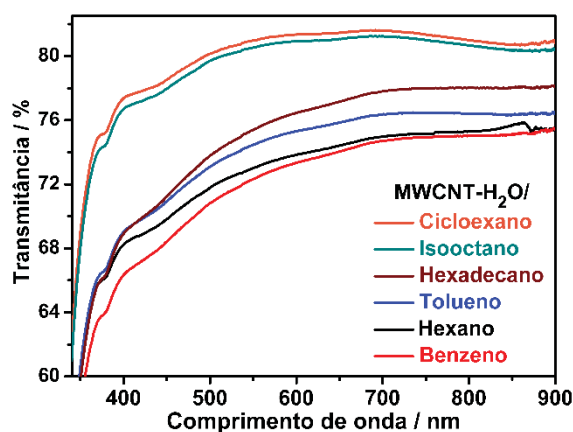
^ANomenclatura simplificada; segundo a nomenclatura adotada no texto, todos os nomes descritos na Tabela devem ser precedidos por 'MWCNT-', por exemplo, MWCNT-tolueno/H₂O.

Apesar dos valores de resistência de folha serem aproximadamente 3 ordens de magnitude maiores que alguns dos filmes finos de nanotubos de carbono reportados na literatura^[31,48,75,77,82–87], os valores são condizentes com filmes finos de MWCNT preparadas pelo método interfacial^[48] ou por métodos semelhantes com nanotubos de paredes múltiplas em interfaces^[191,192]. Além disso, todos os filmes finos apresentam condutância de corrente elétrica em todo o substrato (25

mm x 7 mm), que mostra a distribuição homogênea de material em distâncias macroscópicas obtida pelo método interfacial.

A Figura 32 apresenta espectros de UV-Vis dos filmes apresentados nas fotografias na Figura 31.

FIGURA 32 – ESPECTROS DE UV-VIS DOS FILMES FINOS PREPARADOS COM DISPERSÃO AQUOSA MWCNT-H₂O E DEPOSITADOS SOBRE VIDRO.



FONTE: O autor.

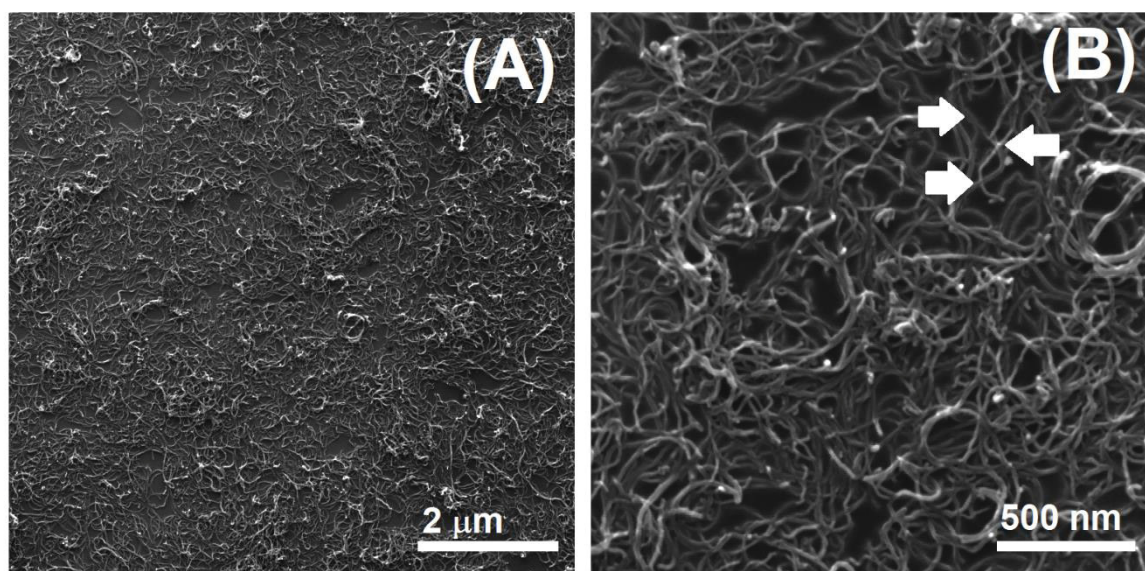
Os espectros de UV-Vis da Figura 32 mostram que os filmes finos preparados com a dispersão MWCNT-H₂O são semitransparentes como indicam as fotografias da Figura 31. A absorção em comprimentos de onda abaixo de 400 nm é referente ao vidro utilizado com substrato. Os seis filmes finos apresentam transmitância entre 70 e 80 % em 550 nm como mostra a Tabela 6, sem descontar a transmitância do substrato que é próxima de 90 %. Desse modo, as transmitâncias apenas dos filmes finos são aproximadamente 10 % maiores, o que os tornam interessantes para serem aplicados como eletrodos transparentes. Os valores de transmitância em 550 nm são tomados como referência de transparência para dispositivos e eletrodos transparentes porque esse é o comprimento de onda de máxima intensidade de emissão solar, que emite um espectro similar a um corpo negro com temperatura de 6000 K na superfície aproximadamente^[193].

Os filmes preparados são finos o suficiente para que a luz visível seja transmitida, o que indica que de fato não há agregados grandes o suficiente para impedir a transmissão da luz, ou que os agregados presentes são expressivamente menores que os feixes de nanotubos presentes no MWCNT sólido antes da dispersão, porque esse sólido apresenta coloração preta. A formação de agregados

é indesejada porque eles apresentam maior caminho ótico e diminuem a transmitância sem aumentar significativamente a condutância elétrica. Por isso, é relevante haver critérios de formação de filmes interfaciais ou de agregados, aspectos que podem estar relacionados ao aspecto visual da mistura após a agitação e relacionada à mistura de solventes utilizada na preparação dos filmes finos nas diferentes interfaces líquido-líquido.

A homogeneidade e a formação de agregados foram analisados também por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e a Figura 33 apresenta imagens de SEM em diferentes magnificações do filme fino MWCNT-H₂O/tolueno depositado sobre substrato de silício.

FIGURA 33 – IMAGENS DE SEM DO FILME FINO MWCNT-H₂O/TOLUENO DEPOSITADO SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO E OBTIDAS COM MAGNIFICAÇÃO DE 25 (A) E 100 MIL (B) VEZES.



FONTE: O autor.

A imagem de SEM da Figura 33 (A) mostra que o filme fino MWCNT-H₂O/tolueno é formado por nanotubos de carbono distribuídos por todo o substrato, com algumas regiões com pequenos agregados. O material não apresenta orientação preferencial e forma uma camada que recobre homogeneamente a superfície do substrato por distâncias de dezenas de micrômetros. A Figura 33 (B) apresenta uma imagem do mesmo filme com maior magnificação, que permite a visualização do recobrimento homogêneo e uniforme da camada fina de material. A imagem também apresenta setas indicando algumas das conexões de um

nanotubo de carbono com outros tubos em diferentes pontos ao longo do comprimento, que é uma característica dos filmes finos preparados por esse método e que favorece o contato elétrico entre os nanotubos depositados.

Todos os filmes finos preparados com a dispersão MWCNT-H₂O e depositados apresentam o mesmo aspecto da Figura 33, filmes com nanotubos de carbono recobrimo homogeneamente o substrato por distâncias de dezenas de micrômetros, formando uma rede complexa e não orientada

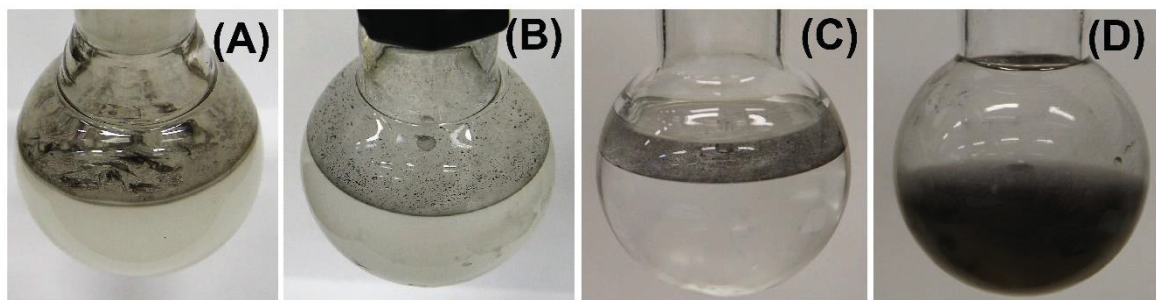
As imagens de SEM permitem definir a segunda característica que define os filmes finos preparados pelo método interfacial, além de uma película transparente ou semitransparente adsorvida na interface líquido-líquido, que são formados por nanotubos depositados como uma rede complexa, com tubos não orientados e conectados em diferentes pontos ao longo do comprimento de cada tubo. A análise das imagens também indica que esses filmes são semelhantes a projeções 2D da dispersão precursora 3D, e a formação dos filmes pode ser simplificada como o confinamento simultâneo de todo o material na interface líquido-líquido sem nenhuma orientação preferencial.

A dispersão aquosa precursora dos filmes finos mostrados anteriormente é um sistema metaestável estabilizado por repulsão eletrostática entre os tubos, e formada por nanotubos individualizados que permanecem dispersos por meses como discutido anteriormente. Desse modo, os resultados indicam que se o precursor for uma dispersão metaestável, formar-se-ão filmes finos de nanotubos de carbono pelo método interfacial se a mistura de solventes apresentar tensão interfacial maior que 20 mJ m^{-2} , e isso é válido se a dispersão precursora apresentar estabilização da mesma ordem de grandeza que MWCNT-H₂O. Dispersões mais estáveis ou com maiores barreiras de energia contra a coagulação provavelmente exigem misturas com tensões interfaciais maiores.

Misturas com tensão interfacial menores formam apenas agregados ou não induzem a adsorção do material na interface. Contudo, esse valor mínimo de tensão interfacial da mistura líquida não contém nenhuma informação acerca do mecanismo de formação dos filmes, ou quais as razões para que interfaces distintas como água/tolueno, água/cicloexano ou água/hexano formem filmes finos semelhantes. Com o intuito de obter mais detalhes acerca dos efeitos de diferentes solventes na formação de filmes finos interfaciais, foram conduzidos experimentos a partir da dispersão de MWCNT em solventes orgânicos e mistura dessas

dispersões com líquidos imiscíveis, variando-se tanto o dispersante quanto o segundo solvente. A Figura 34 apresenta fotografias de misturas preparadas com dispersão MWCNT-tolueno (A), MWCNT-hexano (B), MWCNT-éter etílico (C), ou MWCNT-anilina (D) e com água como solvente imiscível.

FIGURA 34 – FOTOGRAFIAS DE MISTURAS FORMADAS POR MWCNT-TOLUENO (A), MWCNT-HEXANO (B), MWCNT-ÉTER ETÍLICO (C), OU MWCNT-ANILINA (D) E ÁGUA DENTRO DE BALÃO DE FUNDO REDONDO APÓS 24 h DE AGITAÇÃO A 2500 rpm.



FONTE: O autor.

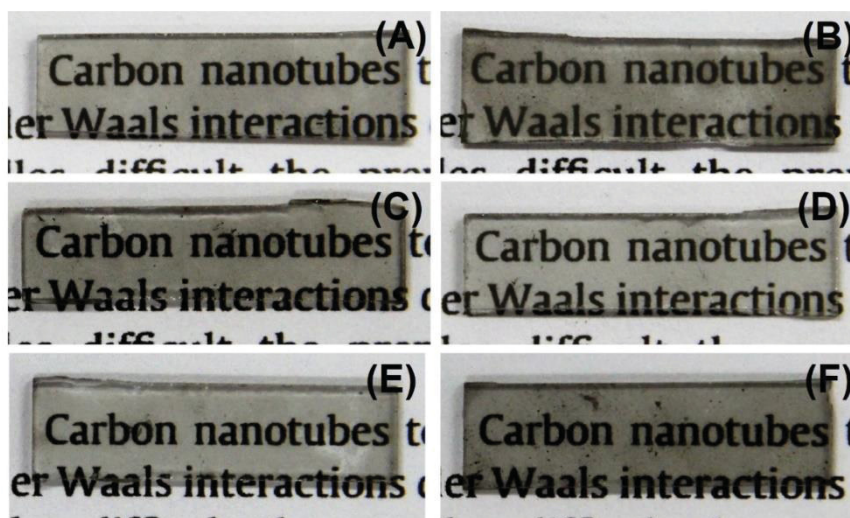
De acordo com o critério estabelecido anteriormente, apenas a mistura MWCNT-tolueno/água formam filme fino interfacial, indicado pela formação de uma película semitransparente que permanece adsorvida na interface líquido-líquido, com as dobras características. As imagens da Figura 34 mostram que MWCNT-hexano/H₂O e MWCNT-éter etílico/H₂O formam agregados na interface e que na mistura MWCNT-anilina/H₂O o material não migra para a interface e permanece disperso/suspense na anilina.

Todas as combinações de solventes orgânicos utilizadas não formam filmes finos interfaciais, e na maioria dessas misturas o material forma agregados grandes e visíveis que permanecem adsorvidos na interface, como MWCNT-éter etílico/H₂O, ou que permanecem suspensos em uma das fases líquidas, como MWCNT-anilina/H₂O. Apenas os 8 sistemas formados pelas interfaces entre formamida ou DMF e hexano ou ciclohexano formaram películas escuras e espessas na interface líquido-líquido, semelhante à mistura MWCNT-hexano/H₂O mostrada na Figura 34 (B). Como o valor de tensão interfacial de uma mistura líquida é intermediário entre os valores das tensões superficiais dos líquidos puros^[132], as misturas contendo formamida ou DMF formaram essa película ao invés de agregados porque ambos solventes apresentam altas tensões superficiais (*vide* Tabela 1).

Os resultados para as diferentes misturas líquidas corroboram a discussão anterior acerca do papel fundamental da tensão interfacial para a formação de filmes finos, uma vez que apenas os sistemas aquosos, que apresentam maiores tensões interfaciais, induzem a migração do material para a interface e formação de filmes finos. As misturas aquosas apresentam os maiores valores de tensão interfacial devido à maior tensão superficial da água em relação aos solventes utilizados^[113–115,132]. Entretanto, uma nova evidência emergiu desse conjunto de experimentos: dentre todos os sistemas aquosos, apenas aqueles compostos por solventes aromáticos formam filmes finos nas interfaces líquido-líquido, o que demonstra um novo conceito para a formação de filmes interfaciais de nanotubos de carbono e que será detalhado abaixo.

A Figura 35 apresenta fotografias das misturas MWCNT-tolueno/H₂O (A), MWCNT-hexano/H₂O (B), MWCNT-cicloexano/H₂O (C), MWCNT-benzeno/H₂O (D), MWCNT-hexadecano/H₂O (E), e MWCNT-isooctano/H₂O (F).

FIGURA 35 – FOTOGRAFIAS DAS MISTURAS MWCNT-TOLUENO/H₂O (A), MWCNT-HEXANO/H₂O (B), MWCNT-CICLOEXANO/H₂O (C), MWCNT-BENZENO/H₂O (D), MWCNT-HEXADECANO/H₂O (E), E MWCNT-ISOOCTANO/H₂O (F) DEPOSITADAS SOBRE SUBSTRATOS DE VIDRO.



FONTE: O autor.

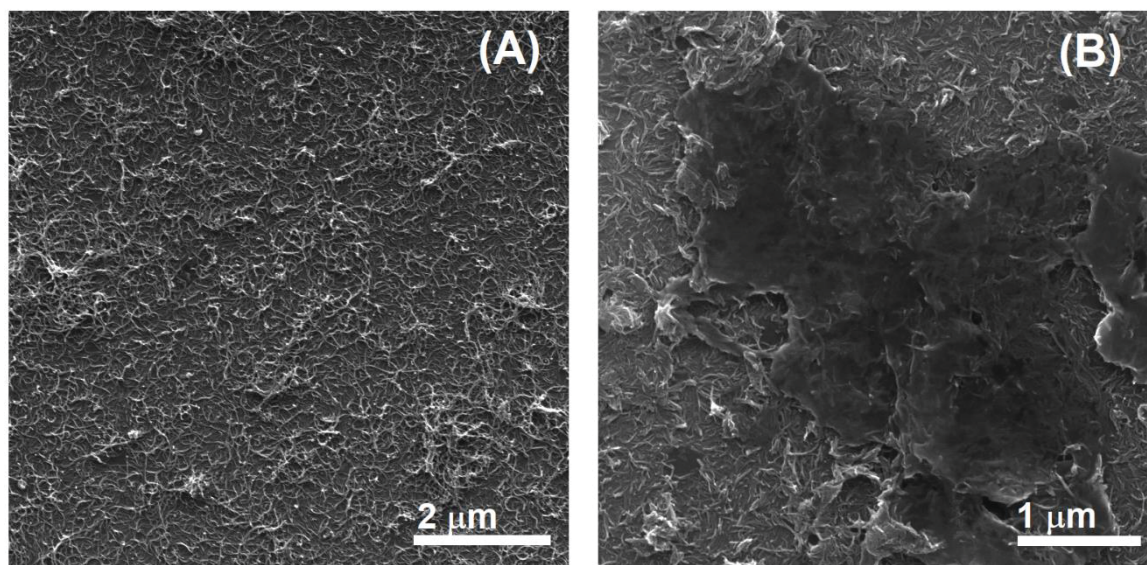
Os filmes obtidos a partir das misturas que resultam em filmes finos interfaciais foram depositadas em substratos e, diferentemente da abordagem anterior, algumas das misturas aquosas que formam agregados na interface também foram depositadas para caracterização.

As fotografias da Figura 35 corroboram a asserção anterior acerca da formação de filmes finos em interfaces aquosas com solventes aromáticos apenas, uma vez que apenas as misturas MWCNT-tolueno/H₂O (A) e MWCNT-benzeno/H₂O (D) formam filmes homogêneos e transparentes sobre os substratos de vidro. Além disso, as fotografias mostram que as misturas preparadas com solventes não aromáticos formam agregados escuros visíveis e não recobrem homogeneamente os substratos.

Esses filmes finos preparados com dispersantes aromáticos apresentam aspecto semelhante aos filmes obtidos a partir da dispersão aquosa MWCNT-H₂O, como mostram as Figura 31 e Figura 35 (A, D), com o material homogeneamente distribuído por todo o substrato. Os demais filmes mostrados na Figura 35 apresentam agregados visíveis e regiões de descontinuidade que aparecem como pontos pretos e regiões sem material respectivamente, visualizados mais claramente nas Figura 35 (E) e (F) respectivamente.

Agregados geralmente contribuem para a diminuição da transmitância de radiação visível sem aumento expressivo na condutância elétrica, por isso são indesejados. A Figura 36 apresenta imagens de SEM de filme fino MWCNT-tolueno/H₂O (A) e da mistura com agregados MWCNT-hexano/H₂O (B).

FIGURA 36 – IMAGENS DE SEM DE FILME FINO MWCNT-TOLUENO/H₂O (A) E DE MISTURA MWCNT-HEXANO/H₂O (B) DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATOS DE SILÍCIO.



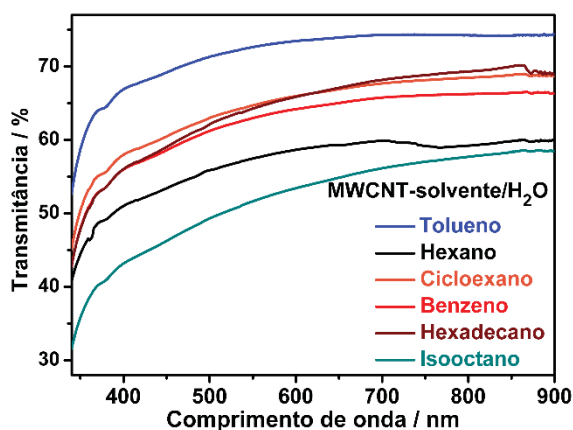
FONTE: O autor.

A imagem de SEM da Figura 36 (A) mostra que MWCNT-tolueno/H₂O forma filme fino com MWCNT distribuído homogeneamente por dezenas de micrômetros pelo substrato, em uma morfologia similar à discutida anteriormente para os filmes preparados com a dispersão aquosa MWCNT-H₂O. (Figura 32). As imagens de SEM da amostra MWCNT-benzeno/H₂O apresentam aspecto semelhante à imagem da Figura 36 (A).

A mistura MWCNT-hexano/H₂O forma uma camada de nanotubos de carbono distribuídos semelhante a um filme e agregados micrométricos que podem ser visualizados na imagem da Figura 36 (B). Os maiores agregados são os pontos pretos macroscópicos mostrados na Figura 34 (B), e os menores apresentam micrômetros ou dezenas de micrômetros e são visualizados apenas por imagens de SEM. Todas as misturas formadas por dispersantes não-aromáticos formam agregados semelhantes aos mostrados na Figura 36 (B), variando em tamanho e em quantidade.

A Figura 37 apresenta os espectros de transmitância dos filmes preparadas com MWCNT disperso em solventes orgânicos e misturados com água.

FIGURA 37 – ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA EM FUNÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA PARA AMOSTRAS PREPARADAS COM DISPERSÕES ORGÂNICAS DE MWCNT E INTERFACES AQUOSAS E DEPOSITADAS SOBRE SUBSTRATOS DE VIDRO.



FONTE: O autor.

Os espectros da Figura 37 mostram que os sistemas preparados com as dispersões orgânicas apresentam valores de transmitância mais variados do que dos filmes preparados com a dispersão aquosa MWCNT-H₂O mostrados anteriormente. Além disso, os valores de transmitância apresentam variação maior que as transmitâncias mostradas na Figura 32, que é consequência da maior

heterogeneidade dos sistemas preparados com diferentes dispersões de MWCNT em relação aos sistemas preparados com a mesma dispersão precursora MWCNT-H₂O. Os seis filmes depositados sobre vidro apresentam transmitância entre 53 e 73 % em 550 nm como mostra a Tabela 6, novamente sem descontar a transmitância do substrato. Os valores de transmitância em 550 nm e os espectros de UV-Vis como um todo mostram que as dispersões orgânicas de MWCNT formam um conjunto de amostra com comportamento mais complexo que o estudado anteriormente e os valores de resistência de folha médios corroboram essa complexidade e maior heterogeneidade desses filmes.

Os resultados mostram que sempre ocorre a formação de filmes finos interfaciais se a tensão interfacial da mistura líquida for maior que 20 mJ m^{-2} quando se utiliza a dispersão aquosa MWCNT-H₂O. Partindo-se de MWCNT disperso em meios orgânicos, apenas dispersantes aromáticos, como tolueno e benzeno, e apenas interfaces aquosas formam filmes finos interfaciais. Nos demais casos, o material migra para a interface sob a forma de agregados ou permanece suspenso em uma das fases líquidas. Comparando-se sistemas nos quais são formados filmes finos com o material disperso em meio aquoso ou em meio orgânico, como MWCNT-H₂O/tolueno e MWCNT-tolueno/H₂O, observa-se que tais filmes finos apresentam resistências de folha, transmitâncias e homogeneidades praticamente iguais, o que mostra que as propriedades dos filmes nesses casos são dependentes do material.

4.4 EFEITO DE CARGAS REMANESCENTES NA ESTABILIDADE COLOIDAL E AUTO-ORGANIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS DE CARBONO EM INTERFACES LÍQUIDO-LÍQUIDO

Nesse item serão propostas duas generalizações dos conceitos discutidos anteriormente: (i) sobre a natureza das cargas elétricas e sobre a influência dessas cargas na estabilidade coloidal de dispersões de nanomateriais de carbono em solventes orgânicos e em água, e (ii) sobre o valor mínimo de tensão interfacial para a formação de filmes finos interfaciais aplicado a outros nanomateriais de carbono além de nanotubos de carbono, com dimensões e morfologias distintas.

Inicialmente, será feita uma discussão sobre algumas propriedades de dispersões aquosas de nanopartículas de fulereno C_{60} e sobre a relação entre elétrons remanescentes nas nanopartículas dispersas com a estabilidade coloidal em THF e em água. Em seguida, serão feitas algumas considerações acerca de uma dispersão aquosa de grafeno, com propriedades similares às dispersões de fulereno, e será discutido o conceito de tensão interfacial mínima para a formação de filmes finos em interfaces líquido-líquido.

4.4.1 CARGAS REMANESCENTES EM DISPERSÕES AQUOSAS DE FULERENO C₆₀

Os sistemas mostrados anteriormente são baseados em nanotubos de carbono, que são sólidos e apresentam grande heterogeneidade por causa das diferenças de comprimentos, diâmetros, quiralidades (nas amostras de SWCNT), pureza e presença de resíduos de catalisadores, entre outros, o que torna tais sistemas extremamente complexos.

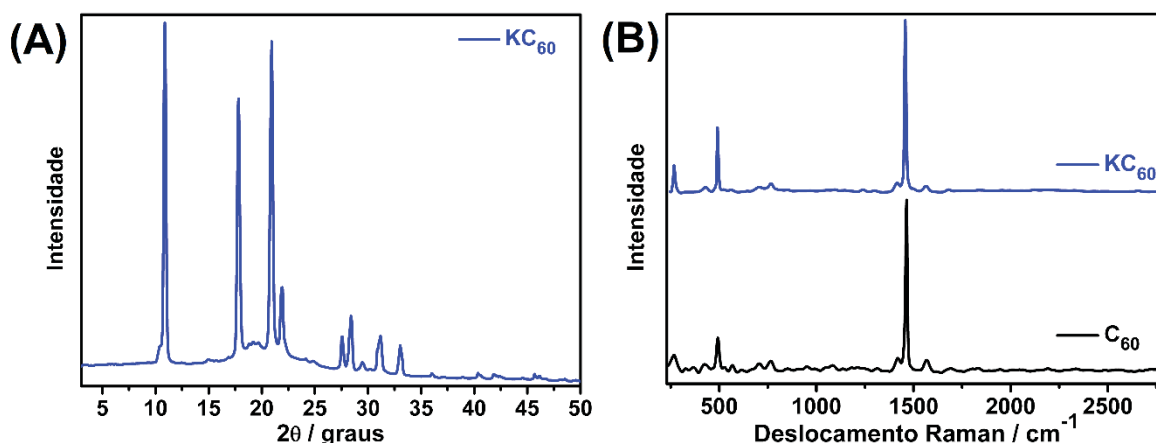
Uma forma de simplificar os estudos envolvendo nanomateriais de carbono que vem sendo utilizado na literatura, como estudos recentes de funcionalização de compostos de carbono e de potássio metálico por exemplo^[28], é o emprego de compostos de fulerenos como K_xC₆₀. Esse retorno a estudos envolvendo fulerenos, comumente utilizados pela comunidade científica na segunda metade da década de 1980 e na década de 1990, se deve ao fato de fulerenos serem compostos moleculares, com níveis de energia e reatividade definidos e passíveis de serem caracterizados por técnicas bem estabelecidas e com alta precisão como ressonância magnética nuclear e espectrometria de massas.

Com o intuito de ampliar alguns conceitos de formação e de estabilização de dispersões aquosas de nanomateriais de carbono sem passivantes e sem funcionalizações na superfície, foram preparadas dispersões aquosas de fulereno C₆₀ a partir do sal obtido pela reação com potássio metálico e de estequiometria KC₆₀, que foram solubiliados em THF e transferidos para água segundo um procedimento utilizado para a preparação de dispersões de nanotubos de carbono^[75,194] ou de grafeno^[30,74].

Na preparação do KC₆₀ a partir da reação de potássio metálico com C₆₀ (vide Parte Experimental), após a fusão do metal em contato com o fulereno, potássio reage com o material de carbono e doa elétrons, formando compostos iônicos de fulereno com estequiometria K_xC₆₀, sendo que x apresenta valor entre 1 e 6, dependendo da quantidade de potássio empregada.

A Figura 38 (A) mostra o difratograma de raios X do composto KC₆₀ e a Figura 38 (B) apresenta os espectros Raman do fulereno C₆₀ (precursor) e do KC₆₀ sintetizado, e confirmam a síntese do composto de potássio com a estequiometria desejada.

FIGURA 38 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO COMPOSTO KC_{60} SINTETIZADO (A); ESPECTROS RAMAN DE FULERENO C_{60} E DO COMPOSTO KC_{60} SINTETIZADO (B).



FONTE: O autor.

Fulereno C_{60} é um sólido com estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada (fcc) em condições de pressão e temperaturas ambientes com parâmetro de rede igual a 14,04 Å, cujos picos principais de difração apresentam máximos em 10,20 (ombro), 10,81, 17,69, 20,73, 21,63, 28,10, 30,80 and 32,70 (2θ , usando $\lambda = 1,5418$ Å)^[11,20,23]. Até a estequiometria K_3C_{60} , os sólidos derivados do C_{60} apresentam estrutura do tipo fcc e ligeiramente diferente do material de carbono original, como se os cátions potássio ocupassem os sítios octaédricos vazios da estrutura cúbica do C_{60} sólido^[22].

O difratograma da Figura 38 (A) apresenta picos em 10,93, 17,70, 20,96, 21,87 e picos menos intensos em 27,56, 28,46, 29,45, 31,20 e 33,05, indicando a manutenção da estrutura fcc e a ligeira mudança dos máximos de intensidade demonstram a formação do sal de potássio KC_{60} . O halo amorfo do difratograma da Figura 38 (A) é referente ao vidro do capilar, utilizado para manter a amostra em ambiente inerte.

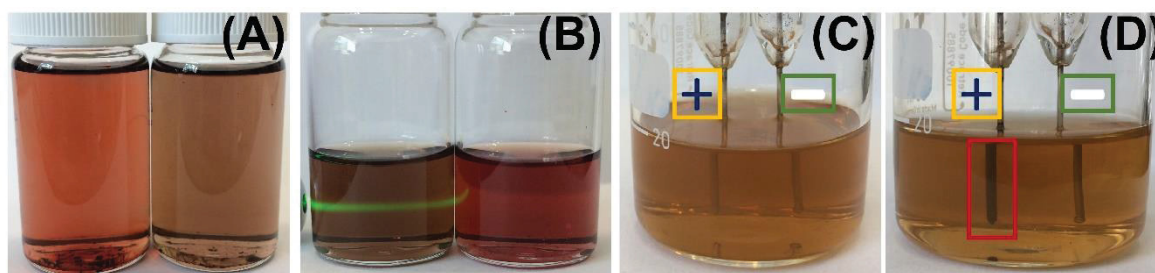
Fulereno C_{60} apresenta 10 modos ativos no Raman à temperatura ambiente^[195], oito modos vibracionais com simetria H_g e com máximos em 273, 431, 709, 774, 1099, 1249, 1425 and 1575 cm^{-1} , e dois modos A_g em 496 e 1469 cm^{-1} . Apenas sete modos vibracionais estão mais evidentes no espectro da Figura 38 (B), com máximos em 267, 493, 706, 765, 1419, 1464 and 1567 cm^{-1} .

Os modos de simetria A_g são utilizados para a identificação da estequiometria dos sais de C_{60} , porque esses modos são sensíveis ao nível de dopagem e quantidade de carga nas unidades C_{60} , principalmente o modo A_g de

maior energia que apresenta maior variação com a dopagem. O espectro Raman da Figura 38 (B) apresenta modo A_g de maior energia em 1458 cm^{-1} , que é referente ao composto de estequiometria KC_{60} segundo a literatura^[23], e confirma a formação do sal com estequiometria desejada. Além disso, esse modo vibracional diminui de intensidade em relação aos outros modos do espectro Raman do sal KC_{60} , o que também é uma consequência da dopagem^[195].

Após a adição de THF ao sal de C_{60} , ocorre dissolução espontânea e a solução de KC_{60} apresenta coloração vermelho escuro como mostra a fotografia da Figura 39 (A) (frasco da esquerda). Após a dissolução, a solução de KC_{60} foi borbulhada com ar atmosférico para promover a oxidação do C_{60}^- , e uma mudança visível de coloração ocorre durante o processo, como mostra a Figura 39 (A) (frasco da direita).

FIGURA 39 – FOTOGRAFIA DE AMOSTRAS DILUÍDAS KC_{60} -THF (VERMELHO, ESQUERDA) E KC_{60} -THF-OXI (MARROM, DIREITA) (A); FOTOGRAFIA DE KC_{60} -THF-OXI (ESQUERDA) E KC_{60} -THF (DIREITA) IRRADIADAS POR LASER VERDE (B); FOTOGRAFIA DE EXPERIMENTO DE ELETROCINÉTICA ANTES (C) E APÓS 15 min (D) DE APLICAÇÃO DE 100 V (NOMINAL), DESTACANDO A POLARIDADE DE CADA ELETRODO DE PLATINA E O MATERIAL DEPOSITADO NO ELETRODO POSITIVO.



FONTE: O autor.

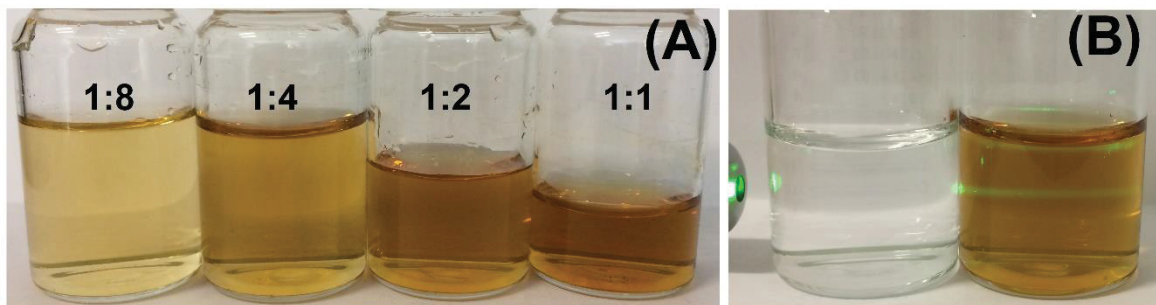
A etapa de oxidação da solução de KC_{60} é feita antes da adição de água e promove a perda de elétrons de C_{60}^- . A diminuição da densidade de cargas desestabiliza a solução e induz a formação de dispersões de C_{60} em THF, como mostra a fotografia da Figura 39 (B), onde a amostra de coloração marrom que contém KC_{60} THF-oxi espalha luz, o que indica que é formada por nanopartículas de C_{60} dispersas no solvente. Por sua vez, a ausência de espalhamento visível na amostra vermelha que contém KC_{60} -THF corrobora, que antes da oxidação, o sistema é formado por uma solução molecular. Medidas de DLS obtidas para a amostra KC_{60} THF-oxi mostram que o sistema é formado por nanopartículas polidispersas e com tamanho médio igual a 200 nm.

Apesar da perda de elétrons pela exposição da solução de KC_{60} a oxigênio do ar, com formação simultânea de uma dispersão de nanopartículas de C_{60} em THF, o sistema não é eletricamente neutro após esse processo. A Figura 39 apresenta fotografias de experimento de eletrocinética conduzido com KC_{60} -THF-oxi antes (C) e após (D) a aplicação de corrente elétrica mantendo-se o potencial nominal igual a 100 V. Após aproximadamente 15 min, parte do material disperso em THF adsorve no eletrodo positivo, semelhante aos resultados mostrados anteriormente para dispersões de MWCNT em solventes orgânicos. A migração para o eletrodo positivos indica que a dispersão de fulereno em THF apresenta potencial na camada de Stern negativo, que foi confirmado por medidas de potencial zeta para KC_{60} -THF-oxi, com valor médio de -35 mV.

A formação de dispersões metaestáveis em solventes orgânicos, que permanecem dispersas por meses após a exposição de soluções de fulerenetos ao ar, e a presença de cargas remanescentes em tais dispersões ainda não havia sido reportada na literatura, apesar de se conhecer que fulerenos produzem dispersões em solventes polares por outros métodos de preparação^[12,196–198]. Essas dispersões em THF podem ser adicionadas diretamente em água e, depois da evaporação do solvente, resultam em dispersões aquosas de C_{60} estáveis por meses. Logo após a oxidação de KC_{60} -THF pela exposição ao ar, diferentes quantidades da dispersão KC_{60} -THF-oxi foi adicionada a água deionizada para formar dispersões aquosas de diferentes concentrações, e essas misturas foram mantidas abertas para a evaporação do THF.

A Figura 40 (A) apresenta fotografias das dispersões KC_{60} -H₂O preparadas com diferentes proporções de KC_{60} -THF-oxi e água conforme indicado e conforme descrito no Procedimento Experimental.

FIGURA 40 – FOTOGRAFIA DE DISPERSÕES AQUOSAS KC_{60} -H₂O COM PROPORÇÕES 1:8, 1:4, 1:2 E 1:1 CONFORME INDICADO ABAIXO (A); FOTOGRAFIA DE FRASCO CONTENDO ÁGUA DEIONIZADA (ESQUERDA) E DISPERSÃO AQUOSA KC_{60} -H₂O-1:2 (DIREITA) IRRADIADAS COM LASER VERDE (B).



FONTE: O autor.

As dispersões KC_{60} -H₂O apresentam coloração de amarelo até marrom-avermelhado dependendo da concentração, o que está de acordo com a coloração reportada na literatura^[199,200]. A Figura 40 (B) apresenta uma fotografia da dispersão aquosa KC_{60} -H₂O-1:2 irradiada com laser verde. O espalhamento de luz não é visível no frasco contendo água (esquerda), apenas no frasco contendo amostra de fulereno (direita), e demonstra a natureza coloidal dos sistemas preparados. As concentrações das dispersões aquosas são dependentes da proporção de dispersão orgânica KC_{60} -THF-oxi e de água utilizados na preparação, e estão mostradas na Tabela 7, juntamente com os respectivos valores de diâmetro hidrodinâmico médio determinado por DLS e de potenciais zeta.

TABELA 7 – VALORES DE CONCENTRAÇÃO, DIÂMETROS MÉDIOS E POTENCIAIS ZETA DE DISPERSÕES AQUOSAS KC_{60} -H₂O.

Dispersão	Proporção KC_{60} -THF-oxi:H ₂ O	Concentração / mg L ⁻¹	Diâmetro médio / nm	Potencial zeta / mV
KC_{60} -H ₂ O	1:8	57,7	26 ± 1	-25 ± 1
	1:4	83,3	28 ± 6	-32 ± 5
	1:2	147,3	30 ± 2	-45 ± 2
	1:1	200,0	60 ± 16	-49 ± 4

Foram preparadas dispersões aquosas de C_{60} com concentrações entre 58 e 200 mg L⁻¹, valores maiores do que àqueles reportados na literatura^[199–204]. Como mostra a Tabela 7, quanto maior a quantidade de dispersão orgânica KC_{60} -THF-oxi utilizada, mais concentrada a dispersão aquosa obtida, e maiores os diâmetros médios das nanopartículas de C_{60} e os potenciais zeta, o que mostra o potencial do método de preparação para a obtenção de dispersões de fulerenos com

propriedades controladas. As dispersões aquosas apresentam tamanhos de partículas menores que a dispersão orgânica precursora KC₆₀-THF-oxi e, as dispersões KC₆₀-H₂O mais concentradas também apresentam valores de potencial zeta maiores que KC₆₀-THF-oxi.

Os diâmetros médios das nanopartículas que formam as dispersões aquosas KC₆₀-H₂O foram determinados por DLS variam entre 26 e 60 nm, e são menores que a maioria dos trabalhos reportados na literatura para dispersões aquosas de fulerenos C₆₀^[199–204], o que mostra o potencial do método para possíveis aplicações que demandam nanopartículas menores de fulerenos, por exemplo preparação de tintas condutoras ou filmes finos para células solares orgânicas. O maior tamanho médio de partículas na dispersão KC₆₀-THF-oxi ainda está sob investigação, mas essas partículas grandes devem ser geradas por um processo de auto-organização no sistema para maximizar a estabilização eletrostática, a qual é diretamente proporcional ao tamanho das partículas^[123].

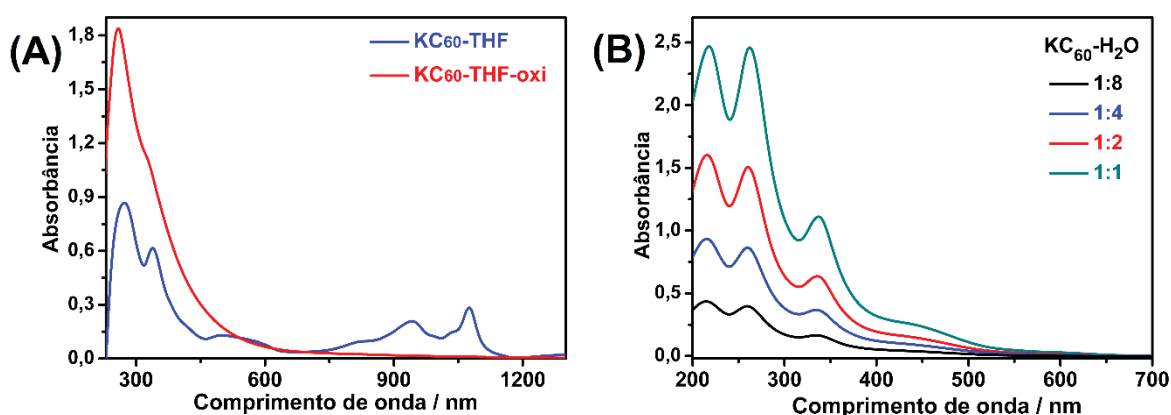
Dispersões orgânicas são conhecidas por apresentarem valores de potenciais zeta menores que dispersões aquosas semelhantes^[46,66,185,205–208], geralmente devido às menores constantes dielétrica dos meios orgânicos que favorecem a associação iônica e diminuição das cargas superficiais dissociadas^[66,123,124,209]. As dispersões aquosas apresentam potenciais zeta com valores entre -25 e -49 mV, sendo que as dispersões mais concentradas têm valores de potenciais maiores que a dispersão orgânica precursora como mencionado, provavelmente porque a transferência para a água ajuda a solvatar os cátions potássio, o que aumenta a dissociação iônica e diminui a concentração de cátions na camada de Stern simultaneamente, além da transferência para a água diminuir o comprimento de Bjerrum^[9,68], que é inversamente proporcional à constante dielétrica do meio, o que diminui o alcance da força elétrica e, portanto, enfraquece a interação elétrica dos cátions potássio com a superfície.

O aumento do valor médio de potencial zeta para dispersões aquosas mais concentradas em relação às dispersões diluídas está associado ao aumento da quantidade de dispersão precursora KC₆₀-THF-oxi utilizada na preparação dos coloides aquosos. Os valores de potenciais zeta das dispersões KC₆₀-H₂O-1:2 e KC₆₀-H₂O-1:1 são iguais a -45 e -49 mV respectivamente e indicam que tais sistemas são estáveis por longos períodos, mesmo apresentando apenas

estabilidade cinética, e mais estáveis que as dispersões aquosas de nanotubos de carbono mostradas anteriormente.

A espectroscopia de UV-Vis-NIR permite monitorar o processo de oxidação da solução de KC_{60} -THF bem como a formação de partículas dispersas a partir da solução molecular de KC_{60} . A Figura 41 apresenta espectros de UV-Vis-NIR de KC_{60} -THF e KC_{60} -THF-oxi (A) e espectros de UV-Vis das dispersões aquosas KC_{60} - H_2O (B).

FIGURA 41 – ESPECTROS DE UV-VIS-NIR DE KC_{60} -THF E KC_{60} -THF-OXI (A); ESPECTROS DE UV-VIS DE DISPERSÕES AQUOSAS KC_{60} - H_2O COM AS PROPORÇÕES INDICADAS NO ESPECTRO (B).



FONTE: O autor.

O espectro da solução KC_{60} -THF da Figura 41 (A) apresenta bandas com máximos em 991 e 1074 nm que são características do ânion C_{60}^{-} ^[26–28,200], e bandas em 827 e 985 nm que são referentes ao ânion C_{60}^{2-} ^[27,28,200], que mostra a coexistência de ambos em solução de THF e corrobora os resultados de difração de raios X e de espectroscopia Raman para o composto sólido precursor da solução. KC_{60} -THF também apresenta bandas largas e intensas com máximos em 272 e 338 nm, que são referentes a transições eletrônicas do fullereno. De acordo com a literatura, os estados eletrônicos do C_{60} não são muito alterados pela formação de ânions C_{60}^{n-} ^[210], então algumas transições eletrônicas do fullereno também aparecem nos espectros dos sais de C_{60} .

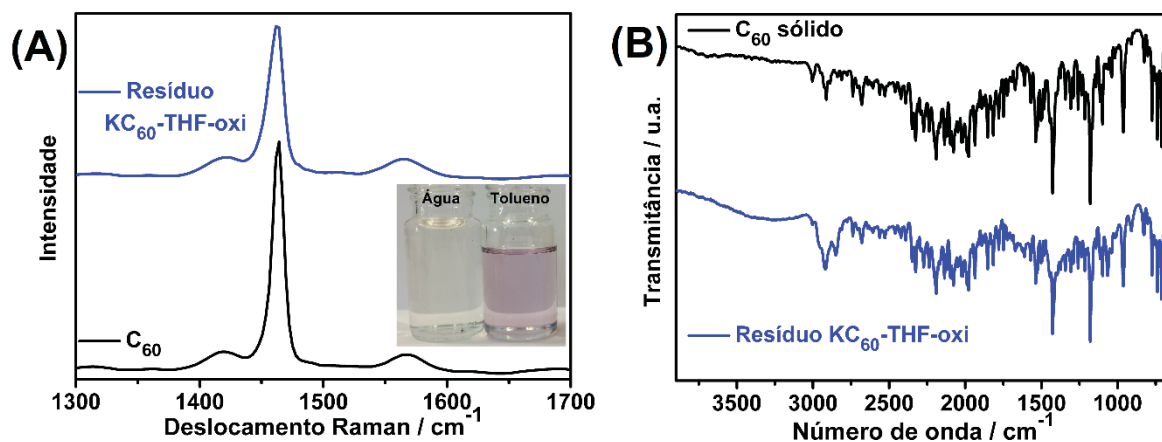
O espectro de KC_{60} -THF-oxi mostrado na Figura 41 (A) corrobora o mecanismo de formação de dispersões de C_{60} em THF a partir da oxidação da solução KC_{60} -THF. O espectro apresenta bandas de absorção largas e intensas cujos máximos estão em 259 e 325 nm, absorção entre 350 e 500 nm com perfil

exponencial e desaparecimento das bandas acima de 700 nm. O desaparecimento das bandas de maiores comprimentos de onda está associado à perda de elétrons e formação de C_{60} neutro a partir dos ânions, que é decorrente da exposição da solução KC_{60} -THF ao ar atmosférico. As bandas abaixo de 400 nm são referentes a transições eletrônicas do fulereno e aparecem inclusive em soluções saturadas de C_{60} em THF (256 e 329 nm). Por sua vez, o perfil exponencial de absorção até aproximadamente 500 nm não aparece no espectro de soluções de C_{60} em THF e é característico de dispersões de C_{60} ^[196], associado à formação de C_{60} sólido e presentes em filmes finos de C_{60} por exemplo^[199].

A Figura 41 (B) mostra os espectros de UV-Vis das dispersões aquosas KC_{60} -H₂O com as respectivas proporções indicadas no gráfico. A intensidade das bandas está relacionada com a concentração das dispersões. As bandas com máximos em 216, 260 e 337 nm são referentes a transições eletrônicas do C_{60} , presentes também nas amostras em THF, porém sobrepostas. Semelhante ao espectro da dispersão KC_{60} -THF-oxi, os espectros das dispersões KC_{60} -H₂O apresentam absorção entre 400 e 500 nm, característico de amostras sólidas de C_{60} e de dispersões contendo nanopartículas^[196,199], e indica que as dispersões aquosas também são formadas por nanopartículas de C_{60} .

Para melhorar o entendimento da natureza química das dispersões aquosas preparadas, a dispersão KC_{60} -THF-oxi que é a precursora dos sistemas aquosos foi seca em temperatura ambiente e o resíduo sólido foi caracterizado. A análise elementar conduzida com esse resíduo apresentou porcentagem de carbono igual a 88,0 % e de oxigênio igual a 5,7 %, sendo que o restante da massa é composto por hidrogênio, proveniente de modificação química da superfície pela reação com água da atmosfera, e por potássio, que é proveniente do composto de intercalação. A Figura 42 (A) apresenta espectros Raman do resíduo seco de KC_{60} -THF-oxi e do C_{60} para comparação.

FIGURA 42 – ESPECTROS RAMAN DO RESÍDUO SECO DE KC₆₀-THF-OXI E DE C₆₀ (A); FOTOGRAFIA INSERIDA NO GRÁFICO REFERENTE AO RESÍDUO SECO DE KC₆₀-THF-OXI REDISPERSO EM ÁGUA (ESQUERDA) E EM TOLUENO (DIREITA); ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DE C₆₀ E DE RESÍDUO SECO DE KC₆₀-THF-OXI (B).



FONTE: O autor.

O espectro Raman do resíduo seco de KC₆₀-THF-oxi apresenta o modo A_g com máximo em 1463 cm⁻¹, que é igual ao valor do máximo da banda do fullereno C₆₀ como mostra o espectro da Figura 42 (A), o que indica que a maioria dos fullerenos são regenerados após a perda de elétrons induzida pela exposição do sal ao ar. Esse resultado também indica que a maior parte do oxigênio quantificado pela análise elementar deve ser proveniente do KOH, que é formado durante a secagem da dispersão KC₆₀-THF-oxi em contato com o oxigênio e água do ar atmosférico.

A fotografia inserida no gráfico da Figura 42 (A) mostra os extratos obtidos após a adição de água (esquerda) e tolueno (direita) no resíduo seco de KC₆₀-THF-oxi. Ocorre dissolução apenas em tolueno, com formação de solução púrpura característica de C₆₀ em solventes orgânicos inertes^[12,13,211], contudo alguns solventes aromáticos substituídos podem formar complexos de transferência de carga com fullereno C₆₀ e resultar em soluções de diferentes colorações, usualmente avermelhadas^[211] e similares à solução de KC₆₀ mostrada na Figura 39 (A).

A fotografia da Figura 42 (A) mostra que o resíduo não é solúvel ou dispersável em água, o que indica que o material seco é hidrofóbico e apresenta concentração pouco expressiva ou nula de grupos funcionais oxigenados na superfície dos fullerenos. Em contrapartida, amostras contendo fulerenóis, que são fullerenos funcionalizados com grupos hidroxila, podem ser redispersas

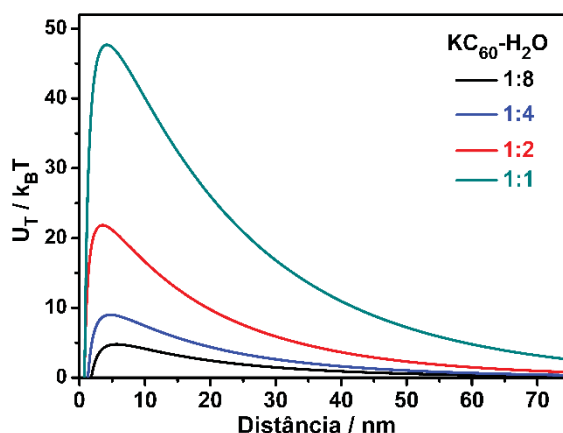
espontaneamente em água^[13,212,213], o que mostra o caráter hidrofílico desses coloides gerado pelo maior grau de funcionalização da superfície com grupos polares.

A Figura 42 (B) apresenta espectros de infravermelho (IR) do fulereno C_{60} e do resíduo de KC_{60} -THF-oxi. C_{60} apresenta duas bandas ativas no IR nessa região, com máximos em 1180 e 1426 cm^{-1} . Outras duas bandas ativas com máximos em 530 e 580 cm^{-1} não estão mostradas. O resíduo apresenta um perfil espectral similar, exceto por uma banda com máximo em 2800 cm^{-1} , que é atribuída a estiramento C-H, grupos esses decorrentes de modificação na superfície das moléculas de fulereno durante a etapa de oxidação. Mesmo assim, o grau de funcionalização na amostra seca é muito menor do que amostras contendo fulerenóis e as modificações superficiais das dispersões KC_{60} -H₂O não alteram expressivamente o caráter hidrofóbico em relação ao fulereno C_{60} .

Da mesma forma que o resíduo seco de KC_{60} -THF-oxi, as dispersões aquosas KC_{60} -H₂O não podem ser redispersas em água após a secagem do solvente, o que indica a pouca relevância ou inexistência de grupos funcionais polares bem como da estabilidade cinética e não termodinâmica de tais dispersões, uma vez que dispersões liofílicas termodinamicamente estáveis podem ser secas e redispersas^[123,124]. A não redispersão em água indica que as dispersões aquosas podem ser consideradas como sistemas liofóbicos e estabilizados por repulsão eletrostática entre duplas-camadas, similar às dispersões de nanotubos de carbonos mostradas anteriormente.

Novamente, o comportamento coloidal pode ser modelado pela teoria DLVO, que tem sido utilizada no estudo de dispersões orgânicas e aquosas de fulereno C_{60} ^[12,204,214,215]. A Figura 43 mostra um gráfico com curvas de energia livre de Gibbs de interação entre duas partículas esféricas (U_T) em função da distância entre as partículas (D), calculada com base na DLVO para esferas mostrada na Equação 1^[123], e considerando os valores de raios de partículas obtidos por DLS (metade do tamanho médio), potenciais zeta experimentais e a constante de Hamaker igual a 1×10^{-19} J obtida da literatura^[12].

FIGURA 43 – GRÁFICO DE ENERGIA DE INTERAÇÃO TOTAL (U_T) EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA ENTRE PARTÍCULAS ESFÉRICAS PARA AS DISPERSÕES AQUOSAS KC_{60} - H_2O DE ACORDO COM A TEORIA DLVO.



FONTE: O autor.

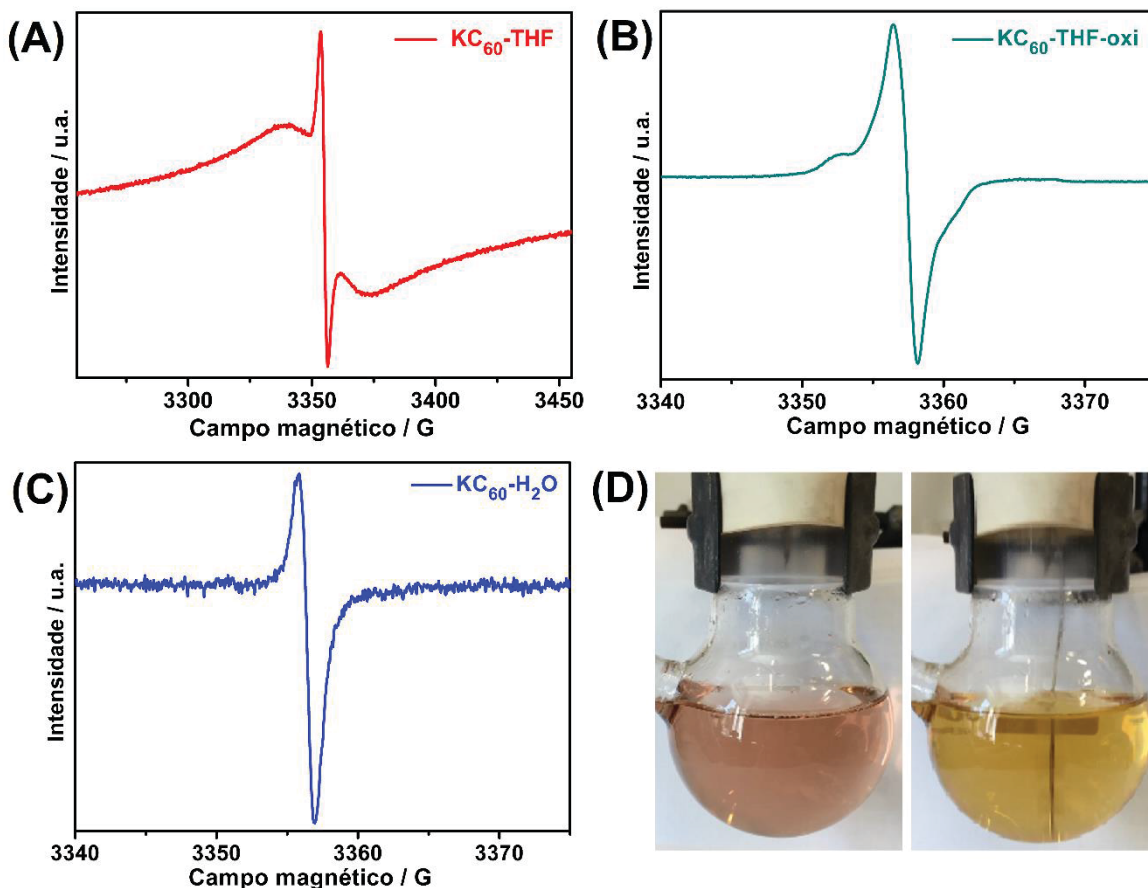
A barreira cinética contra a coagulação aumenta com o aumento da concentração das dispersões KC_{60} - H_2O , uma vez que os sistemas mais concentrados apresentam partículas e potenciais zeta maiores, e a energia de repulsão eletrostática é diretamente proporcional ao raio e ao potencial na camada de Stern (ou potencial zeta) das partículas dispersas como mostra a Equação 1.

As barreiras de energia contra a coagulação calculadas para as amostras mais concentradas são suficientes para manter o sistema disperso por longos períodos^[123,185], uma vez que as barreiras são dezenas de vezes maiores que a energia térmica^[185,205]. Contudo, após pouco menos de dois meses foi observada a formação de pequenos precipitados sem a adição de eletrólitos, apesar da maior parte do material se manter disperso, e essa precipitação por coagulação das partículas dispersas não condiz com as barreiras de energia calculadas para as dispersões, especialmente para KC_{60} - H_2O -1:1, de modo análogo ao observado para a dispersão aquosa MWCNT- H_2O .

Dispersões liofóbicas como os sistemas KC_{60} - H_2O tendem a agregar espontaneamente, porque estão fora do equilíbrio termodinâmico^[123,124], entretanto as barreiras calculadas e mostradas no gráfico da Figura 43 são suficientes para manter os sistemas dispersos por meses, o que indica que as barreiras contra a coagulação estão decrescendo lentamente com o tempo devido à perda de cargas elétricas. Assim, é fundamental conhecer a natureza química dessas cargas elétrica que são responsáveis pelos potenciais zeta negativos. Foram conduzidas análises de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) da solução não oxidada KC_{60} -

THF e das dispersões $\text{KC}_{60}\text{-THF-oxi}$ e $\text{KC}_{60}\text{-H}_2\text{O}$ preparadas segundo o mesmo procedimento experimental, mas com concentração cinco vezes maior, e os espectros obtidos estão mostrados na Figura 44 (A-C).

FIGURA 44 – ESPECTROS DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA PARA AMOSTRAS CONCENTRADAS $\text{KC}_{60}\text{-THF}$ (A), $\text{KC}_{60}\text{-THF-oxi}$ (B), E $\text{KC}_{60}\text{-H}_2\text{O}$ (C); FOTOGRAFIA DE EXPERIMENTO CONDUZIDO PELA ADIÇÃO DE SOLUÇÃO NÃO OXIDADA $\text{KC}_{60}\text{-THF}$ EM ÁGUA DEGASADA (ESQUERDA) E POSTERIOR PURGA DE AR SINTÉTICO (DIREITA) (D).



FONTE: O autor.

O espectro de EPR da solução não oxidada $\text{KC}_{60}\text{-THF}$ apresentado na Figura 44 (A) mostra um sinal largo ($\Delta H_{pp} = 35 \text{ G}$) com g igual a $1,9996 \pm 0,0003$, que é característico do ânion radical C_{60}^- ^[26,27,216,217], com intensidade integrada de $1,6 \times 10^{-9} \text{ emu cm}^{-3}$ (ou 8×10^{17} spins Curie equivalentes por cm^3). Um segundo sinal fino ($\Delta H_{pp} \sim 3 \text{ G}$) também aparece no espectro da Figura 44 (A), com valor de $g = 2,0003 \pm 0,0003$, e intensidade relativa 100 vezes menor que o anterior. Esse sinal fino é provavelmente devido a impurezas $\text{C}_{120}\text{O}^{n-}$ (n ímpar)^[217], formados pelo contato da solução com pequenas concentrações de oxigênio do ar e praticamente

onipresente em espectros de EPR de amostras de C_{60}^{n-} . Apesar da preparação dos sais e da dissolução terem sido conduzidas em *glove box* com atmosfera inerte de argônio, a preparação das amostras para as análises de EPR envolve o preenchimento de tubos de quartzo e selagem deles com aquecimento. Durante esse processo pode haver contato de pequenas porções de oxigênio do ar com a amostra, que resultam na formação de $C_{120}O^{n-}$.

Depois da oxidação pela exposição ao ar atmosférico, os espectros de EPR sofrem mudanças. O espectro da dispersão orgânica mostrado na Figura 44 (B) apresenta um sinal com $g = 2,0020 \pm 0,0003$ ($\Delta H_{pp} \sim 1,8$ G) e a intensidade total sofre decréscimo de quase duas ordens de grandeza, igual a $3,2 \times 10^{-11}$ emu cm^{-3} . O espectro da dispersão aquosa $KC_{60}-H_2O$ mostrado na Figura 44 (C) foi de difícil obtenção por causa da presença de água, entretanto apresenta perfil similar ao espectro da dispersão orgânica, com valor de $g = 2,0023 \pm 0,0003$ ($\Delta H_{pp} \sim 1,2$ G) e intensidade de $2,0 \times 10^{-11}$ emu cm^{-3} aproximadamente.

O fator g ou fator g de Landé é uma constante de proporcionalidade que multiplica os valores das energias dos estados eletrônicos na presença de campos magnéticos externos, e é similar ao deslocamento químico para núcleos atômicos fermiônicos em NMR. Um elétron livre apresenta um valor de g igual a 2,0023 e amostras distintas podem apresentar valores maiores ou menores de g, o qual depende do ambiente molecular do elétron desemparelhado ou, em última análise, da interação spin-órbita. Como essa interação é dependente do número atômico, radicais orgânicos apresentam valores de g menores que 2,0023 e compostos metálicos apresentam valores maiores^[218].

Em ambos os espectros das dispersões, o estreitamento da largura dos sinais assim como o deslocamento do fator g para valores mais próximos ao valor de g do elétron livre (2,0023) sugerem que em ambas dispersões os spins apresentam maior mobilidade do que na solução não oxidada $KC_{60}-THF$.

Soluções de fulerenetos C_{60}^{n-} são sensíveis a oxigênio, por isso elas perdem a maior parte das cargas negativas em contato com ar e esse processo de descarga produz também nanopartículas de C_{60} em THF. As dispersões orgânica, obtida após a exposição da solução de KC_{60} à atmosfera, e aquosa, obtida após transferência da dispersão orgânica para água e evaporação do solvente, são compostas por nanopartículas, que apresentam milhares ou milhões de unidades C_{60} em sua estrutura. Devido à natureza sólida e cristalina, tais nanoestruturas de

C₆₀ apresentam estrutura eletrônica de bandas, semelhante a cristais desse material, e essa estrutura de bandas pode acomodar uma parcela de elétrons remanescentes na banda de condução das partículas que permanecem metaestáveis na banda eletrônica mesmo na presença de água e oxigênio. Então, após a exposição da solução KC₆₀-THF ao oxigênio do ar, uma pequena fração dos elétrons é estabilizada na banda de condução das nanopartículas, as quais também são formadas durante o processo de oxidação, e essas cargas são mantidas nas partículas após a transferência para água e evaporação do THF. Os resultados de EPR mostrados na Figura 44 estão de acordo com essa interpretação, porque os fatores g das dispersões indicam maior mobilidade para os elétrons desses sistemas, com valores de g próximo ao g do elétron livre, o que, por sua vez, indica maior liberdade translacional desses elétrons que é condizente com o modelo de elétrons deslocalizados na banda de condução das nanopartículas.

Cálculos utilizando a equação de Grahame e o parâmetro de cela unitária do fulereno C₆₀ (a = 1.404 nm), considerando as propriedades da dispersão KC₆₀-H₂O-1:1 com raio e potencial zeta médios iguais a 30 nm e -49 mV, fornecem estequiometria igual a (C₆₀)₁₆₀₇₅₂²⁹⁻ para uma nanopartícula dessa dispersão, que é aproximadamente igual a (C₆₀)₅₅₄₀⁻. Essa estequiometria estimada para as nanopartículas dispersas corrobora a literatura^[200] sobre a perda de cargas após a exposição dos fulerenos ao ar atmosférico, e os valores indicam que aproximadamente 0,07 % dos fulerenos apresentam cargas negativas, mas tais cargas provavelmente estão deslocalizadas na banda de condução como discutido.

Há alguns relatos na literatura que mostram evidências indiretas de elétrons como portadores de carga e responsáveis pela estabilização de dispersões de fulerenos. Mchedlov-Petrosyan *et al.*^[39] demonstrou que a adição de um composto capaz de capturar radicais livres (BHT) causa perda de estabilidade de dispersões de fulerenos em solventes polares. Além disso, alguns trabalhos seminais em química de coloides, como o relato de Overbeek^[205], apontam que elétrons podem gerar potenciais de superfície (e potenciais zeta) em sistemas dispersos ativos frente a oxirreduções. Contudo, não há trabalhos na literatura com dados espectroscópicos que confirmem a estabilização eletrostática de dispersões de fulerenos e sistemas análogos por elétrons, especialmente em dispersões aquosas, e essas descobertas geram novas oportunidades de investigação de sistemas

dispersos, principalmente sistemas sem surfactantes e formados por sólidos sem modificações superficiais.

Segundo Wei *et al.*^[200], dispersões de C_{60} podem ser produzidas pela adição de solução não-oxidada KC_{60} -THF em água não degasada, contudo os autores interpretaram que a presença de potenciais zeta negativos ocorre devido à adsorção preferencial de íons hidroxila do meio aquoso, mas tais íons não apresentam elétrons desemparelhados e, portanto, não apresentam sinais em espectros de EPR. Essa interpretação está baseada em alguns trabalhos da literatura que discutem a maior hidrofobicidade de íons hidroxila em relação a íons hidrônio, como reportado por Beattie e Djerdjev para emulsões de óleo em água sem surfactantes^[219] por exemplo, e os resultados apresentados nesse trabalho fornecem base para investigar novamente trabalhos semelhantes.

Os resultados de EPR demonstram a natureza eletrônica das cargas elétricas que estabilizam as dispersões aquosas (e orgânica) e respondem a primeira das questões formuladas com base na estabilidade coloidal. Para tentar responder a segunda questão acerca da evolução do sistema mais rápido que o esperado, foi conduzido um experimento de adição de solução KC_{60} -THF (não oxidado) em água degasada e purgada com argônio, que resultou em uma mistura aquosa vermelho claro composta por C_{60}^- como mostra a fotografia da Figura 44 (D) (frasco da esquerda). Após borbulhar ar sintético na mistura aquosa, a solução sofre uma mudança de coloração e produz uma mistura laranja claro mostrada na Figura 44 (D) (frasco da direita), que espalha luz.

Esse experimento mostra que o contato com ar provoca oxidação de C_{60}^- a C_{60} , ou seja, KC_{60} é sensível apenas ao oxigênio e não reage com água, o que está de acordo com a literatura^[200] e com as evidências de formação de dispersões de nanopartículas de C_{60} em THF, que são responsáveis por espalhar a luz. O experimento também demonstra que a oxidação de C_{60}^- ocorre simultaneamente com a formação de dispersões de fulerenos em água, relevante para a manutenção dos elétrons na banda de condução das partículas dispersas.

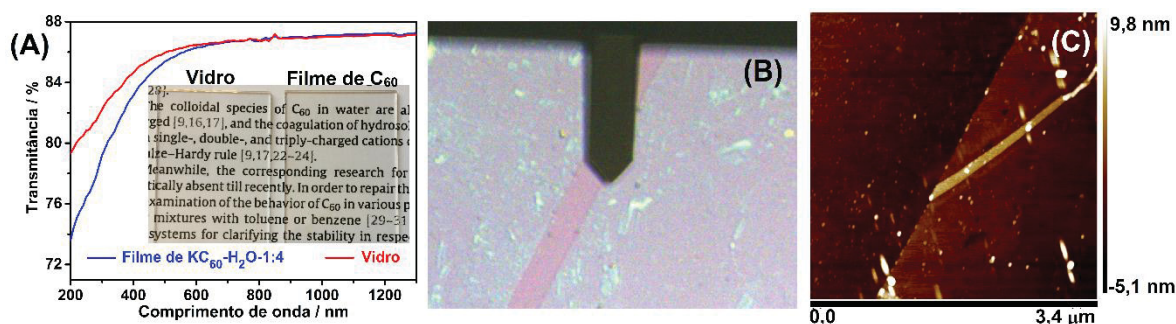
Com base no conhecimento acerca da natureza das cargas negativas nas dispersões orgânica e aquosas de fulerenos, bem como na reatividade desses elétrons frente ao oxigênio do ar, pode-se supor que as dispersões aquosas sofrem coagulação mais rápido do que o esperado, considerando apenas as barreiras de energia calculadas, por causa de perda dos elétrons remanescentes por reações

das nanopartículas com o oxigênio do ar. Essas reações lentas podem promover perda de cargas das nanoestruturas e contribuir para a diminuição dos potenciais na camada de Stern (ou zeta) das partículas, o que diminuiria a barreira de energia contra a coagulação e favorece a agregação mais rápida que esperado considerando-se um sistema estático.

Independentemente da estabilidade temporal, os resultados mostram que elétrons remanescentes estabilizam as nanopartículas dispersas, semelhante aos resultados para as dispersões aquosas preparadas a partir de dispersão em THF com BHT. A natureza eletrônica das cargas havia sido demonstrada indiretamente por espectroscopia Raman e pela detecção do produto de oxidação do BHT, mas os resultados de EPR mostrados na Figura 44 são provas espectroscópicas diretas da presença de elétrons nas nanopartículas dispersas.

As dispersões aquosas de fulereno C_{60} são interessantes tanto do ponto de vista conceitual e fundamental para estudos de manutenção de cargas, estabilidade coloidal e modificação superficial, quanto para aplicações como a preparação de filmes finos, uma vez que dispositivos como células solares orgânicas empregam filmes de tais materiais ou derivados. A dispersão KC_{60} - H_2O -1:4 foi utilizada na preparação de um filme fino interfacial segundo os mesmos procedimentos utilizados anteriormente para os filmes de MWCNT, com 10 mL de dispersão KC_{60} - H_2O -1:4, 20 mL de água, 20 mL de tolueno e agitação de 1500 rpm por 24 h. A Figura 45 (A) mostra espectros de UV-Vis-NIR do filme KC_{60} - H_2O -1:4/tolueno depositado sobre substrato de vidro.

FIGURA 45 – ESPECTRO DE UV-VIS-NIR DE FILME FINO INTERFACIAL PREPARADO COM DISPERSÃO KC_{60} - H_2O -1:4 E TOLUENO DEPOSITADO SOBRE VIDRO E ESPECTRO DO SUBSTRATO DE VIDRO (A); INSERIDA NO GRÁFICO, FOTOGRAFIA DO FILME FINO (DIREITA) AO LADO DE SUBSTRATO DE VIDRO (ESQUERDA); IMAGEM ÓTICA OBTIDA EM MICROSCÓPIO DE AFM DO FILME FINO DE C_{60} DEPOSITADO SOBRE SILÍCIO (B); IMAGEM DE AFM NO MODO TOPOGRAFIA DO FILME FINO DE C_{60} (C).



FONTE: O autor.

Os espectros de UV-Vis-NIR da Figura 45 (A) mostram que o filme fino $\text{KC}_{60}\text{-H}_2\text{O-1:4/tolueno}$ é praticamente transparente em toda a região do visível desconsiderando-se a absorção do substrato de vidro, mostrada também na Figura 45 (A). A fotografia inserida no gráfico da Figura 45 (A) mostra um substrato de vidro (esquerda) e o filme fino preparado e depositado sobre vidro, e corrobora com a alta transmitância observada por UV-Vis, uma vez que o filme é praticamente igual ao substrato.

A imagem ótica apresentada na Figura 45 (B) é referente ao filme $\text{KC}_{60}\text{-H}_2\text{O-1:4/tolueno}$ depositado sobre silício com uma fina camada de óxido de silício (Si/SiOx) e foi adquirida com um microscópio ótico acoplado a um microscópio de força atômica (AFM). A coloração azul observada na imagem ótica é característica de materiais depositados sob a forma de filmes finos sobre Si/SiOx , e é gerada por interferência ótica. Como indica a imagem de AFM da Figura 45 (C) adquirida no modo de topografia, o material está homogeneamente distribuído pelo substrato por distâncias micrométricas, com baixa rugosidade e espessura entre 10 e 20 nm. Os resultados de UV-Vis e AFM indicam que as dispersões $\text{KC}_{60}\text{-H}_2\text{O}$ apresentam grande potencial para serem aplicadas na preparação de filmes finos de C_{60} , devido à alta transparência e homogeneidade obtidas com o filme interfacial preparado.

A semelhança entre as dispersões aquosas de nanotubos de carbono mostradas anteriormente e as dispersões de fulerenos mostra que, apesar de terem sido preparadas por dois métodos distintos, o comportamento coloidal é praticamente o mesmo, e indica que a formação e/ou manutenção de cargas é um fenômeno geral em dispersões de nanomateriais de carbono não-passivados e não-funcionalizados. Essa tendência também é observada em dispersões aquosas de grafeno não-passivado e não-modificado, cujos dados serão discutidos a seguir, juntamente com outra generalização envolvendo a formação de filmes finos interfaciais.

4.4.2 AUTO-ORGANIZAÇÃO DE DISPERSÃO AQUOSA DE GRAFENO EM INTERFACES LÍQUIDO-LÍQUIDO

Anteriormente, a natureza eletrônica dos portadores de cargas das dispersões MWCNT-THF e MWCNT-H₂O foi demonstrada indiretamente pela detecção de produtos de oxidação de BHT, e essa natureza foi confirmada pelas análises de EPR para dispersões aquosas de fulereno C₆₀. Tal conceito aparenta ser geral para materiais de carbono e os resultados indicam que a estabilização coloidal por elétrons livres pode ocorrer em qualquer dispersão de nanomateriais de carbono sp².

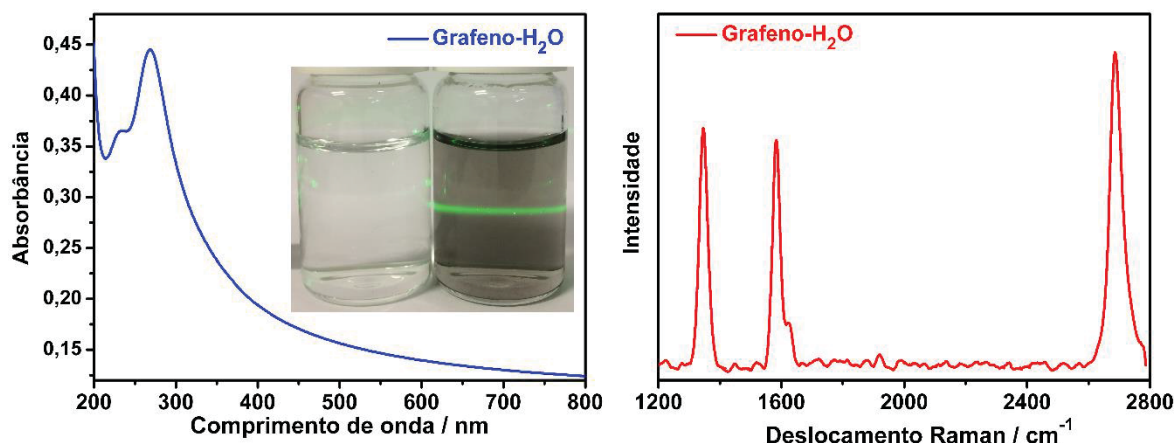
Também foi demonstrado que a dispersão aquosa MWCNT-H₂O produz filmes finos interfaciais quando são utilizados solventes que formam misturas líquidas bifásicas com tensão interfacial maior que 20 mJ m⁻², independentemente da natureza química do solvente. Com o intuito de aplicar essa condição de formação de filmes finos interfaciais para outros nanomateriais de carbono, de forma análoga à ampliação do conceito de estabilização coloidal por elétrons, foram preparados alguns filmes finos a partir de uma dispersão aquosa de grafeno sem passivantes e sem funcionalização da superfície, preparada a partir de composto de intercalação de potássio e grafite. Inicialmente serão discutidas algumas propriedades dessa dispersão de grafeno em água e, em seguida, propriedades dos filmes preparados em algumas interfaces líquido-líquido.

Semelhante à obtenção de dispersões de fulereno C₆₀, a preparação de dispersão aquosa não passivada e não funcionalizada de grafeno é pautada na síntese de um composto de intercalação de grafite com potássio metálico. O sal de estequiometria KC₈ foi preparado a partir da reação entre grafite e potássio metálico a 453 K sob atmosfera inerte (*glove box*), novamente empregando-se potássio fundido e utilizando-se esse metal e grafite em quantidade estequiométrica^[17,30].

De maneira similar ao que ocorre com fulereno, após a fusão do metal em contato com grafite, potássio reage com o material de carbono e doa elétrons, formando compostos de transferência de carga com o grafite. O composto de intercalação de estágio 1 e de estequiometria KC₈ apresenta coloração dourada característica. Certa massa de KC₈ recém preparado foi dissolvido em THF purificado (C = 5 mg L⁻¹) sob agitação de 130 rpm por 5 dias. Após a centrifugação, conduzida também sob atmosfera inerte, o sobrenadante foi exposto ao ar

atmosférico para promover oxidação da solução de grafeneto, que passa da coloração amarelo claro para cinza escuro. A solução oxidada é então transferida para água e mantida aberta para a evaporação do THF, resultando na dispersão aquosa grafeno-H₂O e o espectro de UV-Vis dessa dispersão estão apresentados na Figura 46 (A).

FIGURA 46 – ESPECTRO DE UV-VIS DA DISPERSÃO GRAFENO-H₂O (A); INSERIDA NO GRÁFICO, FOTOGRAFIA DA DISPERSÃO GRAFENO-H₂O (DIREITA) AO LADO DE UM FRASCO CONTENDO ÁGUA DEIONIZADA (ESQUERDA) E IRRADIADA COM LASER VERDE; ESPECTRO RAMAN DA DISPERSÃO GRAFENO-H₂O APÓS A SUBTRAÇÃO DO ESPECTRO DA ÁGUA (B).



FONTE: O autor.

O espectro de UV-Vis da dispersão grafeno-H₂O apresenta uma banda de absorção com máximo de intensidade em 269 nm, que é referente à transição eletrônica entre as bandas de energia π e π^* . Uma segunda banda aparece como um ombro da primeira e tem máximo de intensidade próximo a 232 nm. Essa segunda transição eletrônica é atribuída a estruturas com maior grau de oxidação, semelhante a bandas nos espectros de UV-Vis observadas por Paredes *et al.*^[125], para dispersões de óxido de grafeno, com máximos próximos a 230 nm, variando de acordo com o solvente utilizado como dispersante para o material.

Inserida na Figura 46 (A), há uma fotografia de dois frascos contendo água (esquerda) e dispersão aquosa grafeno-H₂O (direita), irradiados por laser verde. A fotografia mostra a coloração cinza escuro típica da dispersão, que é semelhante à solução oxidada de grafeneto, e evidencia o caráter coloidal da amostra através do espalhamento de luz.

A Figura 46 (B) apresenta o espectro Raman da dispersão grafeno-H₂O após a subtração do espectros da água, adquiridos *in situ* e com as mesmas condições

experimentais. O espectro mostra quatro banda características de amostras de grafeno com defeitos estruturais. A banda D apresenta máximo em 1346 cm^{-1} , referente a defeitos e quebras da simetria translacional da rede de carbonos sp^2 , a banda G em 1584 cm^{-1} , D' com máximo em 1623 cm^{-1} e a banda 2D apresenta máximo de intensidade em 2687 cm^{-1} . Apesar da relativa alta intensidade da banda D e da presença de banda D', a amostra apresenta baixas concentrações de defeitos estruturais, indicado pela pequena largura da banda D, ao contrário da amostra MWCNT cuja largura da banda D no espectro Raman mostrado na Figura 8 (A) indica altas concentrações de defeitos.

O perfil e intensidade relativa da banda 2D são umas das principais fontes de informação acerca das características estruturais de amostras de grafeno. A banda 2D da amostra grafeno- H_2O pode ser decomposta em uma única banda com perfil Lorentziano, que é uma característica de grafeno monocamada^[74,119,148,220]. A presença de monocamadas de grafeno dispersas em água obtidas a partir do procedimento experimental utilizado está de acordo com a literatura^[74,76].

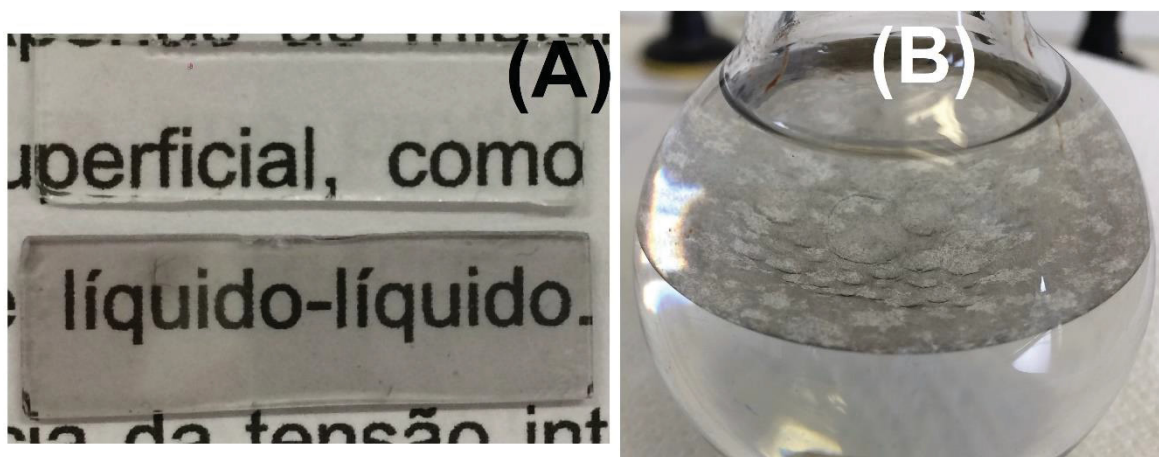
A banda G com máximo de intensidade em 1584 cm^{-1} , pouco maior que o máximo da banda em amostras de grafite pirolítico altamente ordenado (HOPG, referência espectral) em 1582 cm^{-1} , indica que há também supressão da anomalia de Kohn no caso das dispersões aquosas grafeno- H_2O . Anteriormente, os autores que primeiramente descreveram a preparação dessa dispersão aquosa estável de grafeno atribuíram os valores negativos de potencial zeta (e mobilidade eletroforética) à adsorção de íons hidroxila^[74], com base em outros trabalhos mais antigos sobre a hidrofobicidade desses íons como discutido anteriormente, e os autores propuseram que tais íons são capazes de gerar o deslocamento na banda G observado.

Com base nos resultados anteriores para as dispersões de nanotubos e fulerenos, pode-se considerar que a proposta de adsorção de íons hidroxila talvez não seja a mais adequada para explicar esse sistema, e considerar que a dispersão grafeno- H_2O também apresenta elétrons remanescentes, que fornecem estabilidade coloidal ao sistema, e o deslocamento da banda G é causado pela supressão da anomalia de Kohn. De modo similar às dispersões de fulerenos, essa hipótese não havia sido considerada em trabalhos anteriores da literatura. Dados iniciais de experimentos eletrocinéticos e de homocoagulação dão suporte a essa

afirmação. Entretanto, ainda são necessários novos experimentos para comprovar essa hipótese, que fazem parte da proposta natural de continuidade desse trabalho.

A dispersão grafeno- H_2O foi utilizada na preparação de filmes finos interfaciais empregando-se diferentes solventes segundo os mesmos procedimentos utilizados anteriormente para os filmes de MWCNT, com 30 mL de grafeno- H_2O e 20 mL de solvente orgânico e agitação de 1500 rpm por 24 h. A Figura 47 apresenta uma fotografia do filme fino grafeno- H_2O /tolueno depositado sobre substrato de vidro (A) e uma fotografia da mistura grafeno- H_2O /éter etílico dentro do balão de fundo redondo de 50 mL utilizado na preparação (B).

FIGURA 47 – FOTOGRAFIA DE SUBSTRATO DE VIDRO (CIMA) E DE FILME FINO INTERFACIAL GRAFENO- H_2O /TOLUENO (BAIXO) (A); FOTOGRAFIA DA MISTURA GRAFENO- H_2O /ÉTER ETÍLICO DENTRO DE BALÃO DE FUNDO REDONDO (B).



FONTE: O autor.

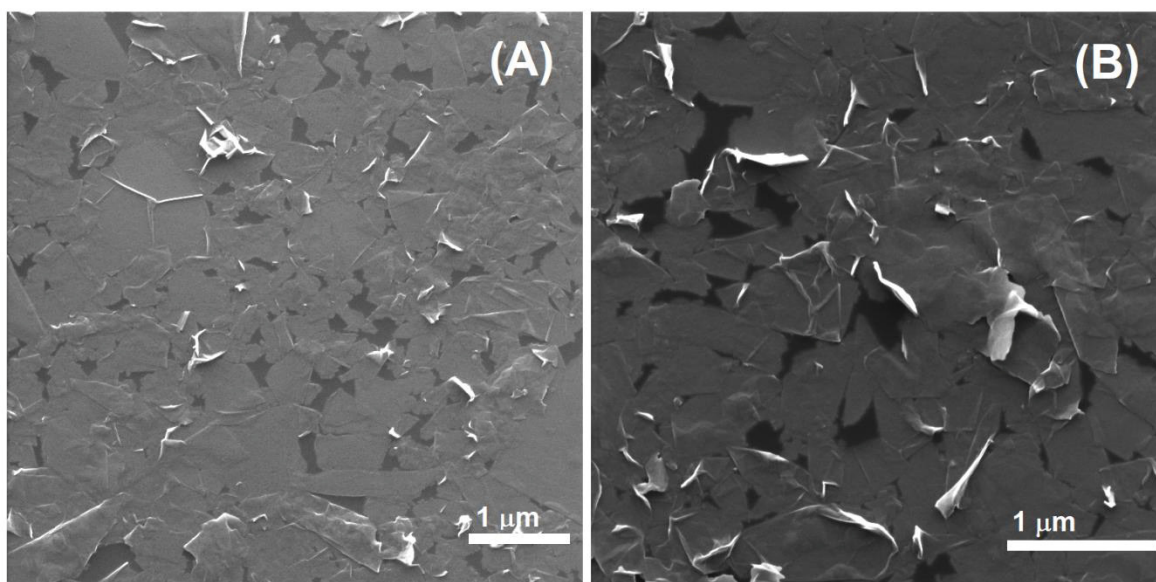
A fotografia mostrada na Figura 47 (A) indica que a mistura bifásica formada por grafeno- H_2O e tolueno forma filmes finos interfaciais transparentes e com o material homogeneamente distribuído por todo o substrato sem agregados pretos visíveis. A mistura bifásica água/tolueno foi escolhida por tem sido a mais utilizada ao longo do trabalho e para evitar, em um primeiro momento, possíveis agregados observados nas misturas preparadas com dispersões orgânicas de MWCNT em solventes alifáticos e interfaces com água.

Por outro lado, a fotografia da Figura 47 (B) mostra que a mistura grafeno- H_2O com éter etílico forma apenas agregados, que permanecem adsorvidos na interface líquido-líquido após as 24 h de agitação, e apresenta o mesmo comportamento observado anteriormente para os sistemas contendo MWCNT

preparados com a interface água-éter etílico. O filme fino grafeno- H_2O /tolueno também apresenta aspecto de uma película transparente auto suportada dentro do balão de fundo redondo, que permanece adsorvida na interface líquido-líquido após as 24 h de agitação, semelhante ao aspecto observado anteriormente para os filmes de MWCNT dentro dos balões, e com aspecto característico de filmes finos interfaciais como discutido anteriormente.

A Figura 48 apresenta imagens de SEM do filme fino grafeno- H_2O /tolueno depositado sobre silício e com magnificações de 35 (A) e 50 mil (B) vezes, e evidencia a formação de filme fino interfacial.

FIGURA 48 – IMAGENS DE SEM DE FILME FINO GRAFENO- H_2O /TOLUENO DEPOSITADO SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO E OBTIDAS COM MAGNIFICAÇÃO DE 35 (A) E 50 MIL (B) VEZES.



FONTE: O autor.

As imagens de SEM mostram que a amostra grafeno- H_2O /tolueno forma um filme interfacial, com folhas de grafeno distribuídas homogeneamente por distâncias micrométricas. A imagem da Figura 48 (A) evidencia que o filme recobre a maior parte do substrato e deixa apenas regiões pequenas sem material. A imagem da Figura 48 (B) mostra em mais detalhes o filme de grafeno e permite a visualização das dobras características de filmes finos de grafeno (ou de óxido de grafeno), que são formadas apenas quando as folhas são compostas por mono ou poucas camadas, uma vez que apenas folhas finas formam tais dobras após a deposição em substratos.

A dispersão grafeno-H₂O apresenta propriedades semelhantes a todas as outras dispersões mostradas anteriormente, e seu comportamento em interfaces líquido-líquido se assemelha ao da dispersão MWCNT-H₂O. Foram preparadas algumas outras misturas líquidas bifásicas com a dispersão aquosa grafeno-H₂O e alguns solventes orgânicos. De modo análogo à dispersão MWCNT-H₂O, em todas as interfaces líquido-líquido com tensão interfacial maior que aproximadamente 20 mJ m⁻² foram formados filmes finos interfaciais. Nas interfaces de menor energia, como aquela da mistura água/éter etílico, o sistema sempre sofre agregação ou permanece disperso e não migra para a interface entre os líquidos.

Essa semelhança de comportamento em relação à formação de filmes interfaciais, principalmente de filmes finos preparados a partir da dispersão MWCNT-H₂O, e observado também no filme interfacial preparado com a dispersão KC₆₀-H₂O-1:4, sugere que a tensão interfacial mínima é um critério universal para a formação de filmes finos de nanomateriais de carbono em interfaces líquido-líquido. Pode-se então postular que, se a dispersão precursora for metaestável e composta por estruturas individualizadas, como são as dispersões aquosas de nanotubos de carbono, fulereno e grafeno preparadas nesse trabalho, sempre ocorrerá formação de filmes interfaciais se a tensão interfacial for maior que 20 mJ m⁻², independentemente da estrutura ou dimensionalidade do material de carbono.

5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

As dispersões de MWCNT em líquidos orgânicos mostraram que cada solvente apresenta determinada capacidade de dispersar e de estabilizar os nanotubos de carbono dependendo, principalmente, da capacidade do solvente ou de impurezas de doar ou retirar elétrons dos nanotubos. Essas transferências de elétrons foram monitoradas pela dispersão do material em solventes com e sem purificação, e por mudança na posição das bandas D e G dos espectros Raman das dispersões obtidos *in situ*, que são sensíveis a alterações no nível de Fermi do material. Além disso, a dispersão do material em diferentes solventes demonstrou a limitação dos critérios de Coleman e colaboradores para a formação de dispersões estáveis de nanomateriais de carbono, baseados somente nos parâmetros de Hansen e na tensão superficial do dispersante.

Foram preparadas dispersões aquosas de MWCNT e SWCNT sem adição de passivantes e sem modificações prévias na superfície dos materiais. Foi mostrado a transferência de elétrons do BHT para os nanotubos quando esses são sonicados em THF contendo esse fenol. Essas cargas elétricas se mantêm após a transferência da mistura orgânica para a água e evaporação do THF e tornam os coloides metaestáveis em água devido à repulsão eletrostática. A espectroscopia Raman *in situ* mostrou novamente mudança no nível de Fermi causada pelo recebimento de elétrons e os sinais de fotoluminescência observado nas dispersões aquosas de SWCNT mostraram a individualização dos nanotubos, que é fundamental para a preparação de filmes finos condutores de alta transparência e homogêneos.

Os filmes finos interfaciais preparados com a dispersão aquosa MWCNT-H₂O misturando-se essa dispersão com solventes que formam misturas bifásicas de altas tensões interfaciais, àqueles com baixos valores de tensão interfacial não formam filmes finos. As amostras preparadas a partir da dispersão de MWCNT em solventes orgânicos mostraram que apenas os dispersantes aromáticos e interfaces aquosas são capazes de formar filmes interfaciais, todos os outros sistemas formam agregados na interface ou não induzem a migração do material mesmo nas misturas bifásicas com altos valores de tensão interfacial.

Foram preparadas dispersões aquosas de fulereno C₆₀ preparadas a partir de soluções do sal de potássio KC₆₀ em THF. Foi verificado que a dispersão em

THF, formada pela oxidação da solução, e as dispersões aquosas de fulereno apresentam potenciais zeta e comportamento liofóbico, e a natureza eletrônica das cargas elétricas dessas dispersões foi confirmada por experimentos de EPR. Esse comportamento é semelhante ao observado para as dispersões orgânicas de MWCNT e ilustram um conceito geral de relação entre formação ou manutenção de cargas elétricas nas bandas de energia do material de carbono disperso (alteração do nível de Fermi) com a estabilidade coloidal.

A preparação de filmes finos a partir de uma dispersão aquosa de fulereno e de dispersão aquosa de grafeno em água, ambas sem passivantes e sem funcionalizações, semelhantes às dispersões de nanotubos em água, demonstrou a abrangência do método interfacial para a preparação de filmes finos de materiais de carbono, independentemente da morfologia e dimensionalidade, desde que a tensão interfacial da mistura líquida seja maior que 20 mJ m^{-2} .

Esse trabalho poderá ser utilizado como base para outros estudos de preparação de filmes finos interfaciais de outros materiais e nanomateriais em diferentes interfaces líquido-líquido, por exemplo, para materiais sensíveis à água. Além disso, os resultados demonstrados para as dispersões em meios orgânicos e para as dispersões aquosas poderão ser utilizados para a preparação de dispersões aquosas de outros nanomateriais, bem como para entender alguns fenômenos que ocorrem em sistemas semelhantes, especialmente nos sistemas sem passivantes e sem modificações superficiais.

REFERÊNCIAS

- [1] Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G.; et al. **Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes**. Orlando, Florida, USA: Academic Press, 1996.
- [2] Saito, R.; Dresselhaus, G.; et al. **Physical Properties of Carbon Nanotubes**. London, UK: Imperial College Press, 1998.
- [3] Geim, A.K.; Novoselov, K.S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007.
- [4] Greenwood, N.N.; Earnshaw, A. **Chemistry of the Elements**. Woburn, USA: Butterworth-Heinemann, 2006.
- [5] Katsnelson, M.I.; Novoselov, K.S. Graphene: New bridge between Condensed Matter Physics and Quantum Electrodynamics. **Solid State Communications**, v. 143, p. 3–13, 2007.
- [6] Kittel, C. **Introduction to Solid State Physics**. Hoboken, USA: John Wiley & Sons, 2005.
- [7] Loiseau, A.; Launois, P.; et al. **Understanding Carbon Nanotubes**. Heidelberg, DE: Springer, 2006.
- [8] Yu, L.; Shearer, C.; et al. Recent Development of Carbon Nanotube Transparent Conductive Films. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 22, p. 13413–13453, 2016.
- [9] Clancy, A.J.; Bayazit, M.K.; et al. Charged Carbon Nanomaterials: Redox Chemistries of Fullerenes, Carbon Nanotubes, and Graphenes. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 16, p. 7363–7408, 2018.
- [10] Kroto, H.W.; Heath, J.R.; et al. C₆₀: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p. 162–163, 1985.
- [11] Krätschmer, W.; Lamb, L.D.; et al. Solid C₆₀: a new form of carbon. **Nature**, v. 347, n. 6291, p. 354–358, 1990.
- [12] Mchedlov-Petrosyan, N.O. Fullerenes in liquid media: An unsettling intrusion into the solution chemistry. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 7, p. 5149–5193, 2013.
- [13] Mchedlov-Petrosyan, N.O. Fullerenes in molecular liquids. Solutions in “good” solvents: Another view. **Journal of Molecular Liquids**, v. 161, n. 1, p. 1–12, 2011.
- [14] Ruoff, R.S.; Tse, D.S.; et al. Solubility of C₆₀ in a variety of solvents. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 13, p. 3379–3383, 1993.
- [15] Pénicaud, A.; Drummond, C. Deconstructing graphite: Graphenide solutions. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 1, p. 129–137, 2013.
- [16] Voiry, D.; Drummond, C.; et al. Portrait of carbon nanotube salts as soluble polyelectrolytes. **Soft Matter**, v. 7, n. 18, p. 7998–8001, 2011.

- [17] Hof, F.; Bosch, S.; et al. New basic insight into reductive functionalization sequences of single walled carbon nanotubes (SWCNTs). **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 49, p. 18385–18395, 2013.
- [18] Pénicaud, A.; Poulin, P.; et al. Spontaneous dissolution of a single-wall carbon nanotube salt. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 1, p. 8–9, 2005.
- [19] Jian, Z.; Luo, W.; et al. Carbon Electrodes for K-Ion Batteries. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 36, p. 11566–11569, 2015.
- [20] David, W.I.F.; Ibberson, R.M.; et al. Crystal structure and bonding of ordered C₆₀. **Nature**, v. 353, p. 147–149, 1991.
- [21] Cheng, A.; Klein, M.L. Molecular dynamics investigation of alkali-metal-doped fullerites. **J. Phys. Chem.**, v. 95, n. 24, p. 9622–9625, 1991.
- [22] Golden, M.S.; Knupfer, M.; et al. The electronic structure of fullerenes and fullerene compounds from high-energy spectroscopy. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 7, n. 43, p. 8219–8247, 1995.
- [23] Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G.; et al. Raman Scattering in Fullerenes. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 27, n. 34, p. 351–371, 1996.
- [24] Poirier, D.M.; Weaver, J.H. KC₆₀ fulleride phase formation: An x-ray photoemission study. **Physical Review B**, v. 47, n. 16, p. 10959, 1993.
- [25] Fleming, R.M.; Rosseinsky, M.J.; et al. Preparation and structure of the alkali-metal fulleride A₄C₆₀. **Nature**, v. 352, n. 6337, p. 701–703, 1991.
- [26] Reed, C.A.; Bolskar, R.D. Discrete Fulleride Anions and Fullerenium Cations. **Chemical Reviews**, v. 100, n. 3, p. 1075–1120, 2000.
- [27] Wu, M.; Wei, X.; et al. A new method for facile and selective generation of C₆₀^{•-} and C₆₀²⁻ in aqueous caustic/THF (or DMSO). **Tetrahedron Letters**, v. 37, n. 41, p. 7409–7412, 1996.
- [28] Wabra, I.; Holzwarth, J.; et al. Exohedral Addition Chemistry of the Fullerenide Anions C₆₀²⁻ and C₆₀^{•-}. **Chemistry - A European Journal**, v. 25, n. 20, p. 5186–5201, 2019.
- [29] Caudal, N.; Saitta, A.M.; et al. Kohn anomalies and nonadiabaticity in doped carbon nanotubes. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 75, n. 11, p. 115423, 2007.
- [30] Bepete, G.; Hof, F.; et al. "Eau de graphene" from a KC₈ graphite intercalation compound prepared by a simple mixing of graphite and molten potassium. **Physica Status Solidi RRL**, v. 10, n. 12, p. 895–899, 2016.
- [31] Catheline, A.; Paolucci, F.; et al. Transparent electrodes made from carbon nanotube polyelectrolytes and application to acidic environments. **Journal of Materials Research**, v. 30, n. 13, p. 2009–2017, 2015.
- [32] Bergin, S.D.; Sun, Z.; et al. Multicomponent solubility parameters for single-walled

carbon nanotube-solvent mixtures. **ACS Nano**, v. 3, n. 8, p. 2340–2350, 2009.

[33] Coleman, J.N. Liquid-Phase Exfoliation of Nanotubes and Graphene. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 23, p. 3680–3695, 2009.

[34] De, S.; King, P.J.; et al. Flexible, transparent, conducting films of randomly stacked graphene from surfactant-stabilized, oxide-free graphene dispersions. **Small**, v. 6, n. 3, p. 458–464, 2010.

[35] Premkumar, T.; Mezzenga, R.; et al. Carbon nanotubes in the liquid phase: Addressing the issue of dispersion. **Small**, v. 8, n. 9, p. 1299–1313, 2012.

[36] Shih, C.J.; Lin, S.; et al. Understanding the stabilization of single-walled carbon nanotubes and graphene in ionic surfactant aqueous solutions: Large-scale coarse-grained molecular dynamics simulation-assisted DLVO theory. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 2, p. 1047–1060, 2015.

[37] Marsh, D.H.; Rance, G.A.; et al. Comparison of the stability of multiwalled carbon nanotube dispersions in water. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, n. 40, p. 5490–5496, 2007.

[38] Kim, J.H.; Hwang, J.-Y.; et al. Simple and cost-effective method of highly conductive and elastic carbon nanotube/polydimethylsiloxane composite for wearable electronics. **Scientific Reports**, v. 8, p. 1375, 2018.

[39] Mchedlov-Petrosyan, N.O.; Kamneva, N.N.; et al. Towards better understanding of C₆₀ organosols. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 18, n. 4, p. 2517–2526, 2016.

[40] Mchedlov-Petrosyan, N.O.; Al-Shuuchi, Y.T.M.; et al. Interactions of Nanosized Aggregates of Fullerene C₆₀ with Electrolytes in Methanol: Coagulation and Overcharging of Particles. **Langmuir**, v. 32, n. 39, p. 10065–10072, 2016.

[41] Cheng, Q.; Debnath, S.; et al. Systematic Study of the Dispersion of SWNTS in Organic Solvents. **J. Phys. Chem. C**, v. 114, n. 11, p. 4857–4863, 2010.

[42] Forney, M.W.; Anderson, J.S.; et al. Aggregation Kinetics of Single-Walled Carbon Nanotubes in Nonaqueous Solvents: Critical Coagulation Concentrations and Transient Dispersion Stability. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 47, p. 23267–23272, 2011.

[43] Liu, W.W.; Wang, J.N.; et al. Charging of unfunctionalized graphene in organic solvents. **Nanoscale**, v. 4, n. 2, p. 425–428, 2012.

[44] Johnson, D.W.; Dobson, B.P.; et al. A manufacturing perspective on graphene dispersions. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 20, n. 5–6, p. 367–382, 2015.

[45] O'Neill, A.; Khan, U.; et al. Graphene Dispersion and Exfoliation in Low Boiling Point Solvents. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 13, p. 5422–5428, 2011.

[46] Rodgers, A.N.J.; Velický, M.; et al. Electrostatic Stabilization of Graphene in Organic

Dispersions. **Langmuir**, v. 31, n. 48, p. 13068–13076, 2015.

[47] Shih, C.-J.; Lin, S.; et al. Understanding the stabilization of liquid-phase-exfoliated graphene in polar solvents: Molecular dynamics simulations and kinetic theory of colloid aggregation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 41, p. 14638–14648, 2010.

[48] Souza, V.H.R.; Husmann, S.; et al. Flexible, Transparent and Thin Films of Carbon Nanomaterials as Electrodes for Electrochemical Applications. **Electrochimica Acta**, v. 197, p. 200–209, 2016.

[49] Torrisi, F.; Coleman, J.N. Electrifying inks with 2D materials. **Nature Nanotechnology**, v. 9, n. 10, p. 738–739, 2014.

[50] Kamyshny, A.; Magdassi, S. Conductive nanomaterials for printed electronics. **Small**, v. 10, n. 17, p. 3515–3535, 2014.

[51] Nicolosi, V.; Chhowalla, M.; et al. Liquid Exfoliation of Layered Materials. **Science**, v. 340, n. 6139, p. 1226419, 2013.

[52] Niu, L.; Coleman, J.N.; et al. Production of Two-Dimensional Nanomaterials via Liquid-Based Direct Exfoliation. **Small**, v. 12, n. 3, p. 272–293, 2016.

[53] Shen, J.; Wu, J.; et al. Surface Tension Components Based Selection of Cosolvents for Efficient Liquid Phase Exfoliation of 2D Materials. **Small**, v. 12, n. 20, p. 2741–2749, 2016.

[54] Ausman, K.D.; Piner, R.; et al. Organic Solvent Dispersions of Single-Walled Carbon Nanotubes: Toward Solutions of Pristine Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 38, p. 8911–8915, 2000.

[55] Furtado, C.A.; Kim, U.J.; et al. Debundling and Dissolution of Single-Walled Carbon Nanotubes in Amide Solvents. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 19, p. 6095–6105, 2004.

[56] Landi, B.J.; Ruf, H.J.; et al. Effects of alkyl amide solvents on the dispersion of single-wall carbon nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 44, p. 17089–17095, 2004.

[57] Giordani, S.; Bergin, S.D.; et al. Debundling of single-walled nanotubes by dilution: Observation of large populations of individual nanotubes in amide solvent dispersions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 32, p. 15708–15718, 2006.

[58] Cheng, Q.; Debnath, S.; et al. Systematic study of the dispersion of swnts in organic solvents. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 11, p. 4857–4863, 2010.

[59] Hernandez, Y.; Lotya, M.; et al. Measurement of multicomponent solubility parameters for graphene facilitates solvent discovery. **Langmuir**, v. 26, n. 5, p. 3208–3213, 2010.

[60] Hansen, C.M. **Hansen solubility parameters: A user's handbook: Second edition**. Boca Raton, FL, EUA: CRC Press, 2007.

- [61] Hughes, J.M.; Aherne, D.; et al. Generalizing solubility parameter theory to apply to one- and two-dimensional solutes and to incorporate dipolar interactions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 6, p. 4483–4491, 2013.
- [62] Rabiou, A.K.; Toth, P.S.; et al. Electrochemical Investigation of Adsorption of Single-Wall Carbon Nanotubes at a Liquid/Liquid Interface. **ChemistryOpen**, v. 6, n. 1, p. 57–63, 2017.
- [63] Peng, X.; Li, Y.; et al. Adsorption of 1,2-dichlorobenzene from water to carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 376, n. 1–2, p. 154–158, 2003.
- [64] Fagan, S.B.; Filho, A.G.S.; et al. 1,2-Dichlorobenzene Interacting with Carbon Nanotubes. **Nano Letters**, v. 4, n. 7, p. 1285–1288, 2004.
- [65] Kim, D.S.; Nepal, D.; et al. Individualization of single-walled carbon nanotubes: Is the solvent important? **Small**, v. 1, n. 11, p. 1117–1124, 2005.
- [66] Morrison, I.D. Criterion for Electrostatic Stability of Dispersions at Low Ionic Strength. **Langmuir**, v. 7, n. 2, p. 1920–1922, 1991.
- [67] Katoh, R.; Lacmann, K.; et al. Photoionization of C₆₀ and C₇₀ in Liquid Alkanes. **Zeitschrift für Naturforschung A**, v. 49, n. 7–8, p. 793–796, 1994.
- [68] Israelachvili, J.N. **Intermolecular and Surface Forces**. Waltham, USA: Academic Press, 2011.
- [69] Zhu, J.; Yudasaka, M.; et al. Dispersing Carbon Nanotubes in Water: A Noncovalent and Nonorganic Way. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 31, p. 11317–11320, 2004.
- [70] Matsuda, T.; Minami, D.; et al. Aqueous Nanosilica Dispersants for Carbon Nanotube. **Langmuir**, v. 31, p. 3194–3202, 2015.
- [71] Zhang, C.; Ren, L.; et al. Graphene Oxide-Assisted Dispersion of Pristine Multiwalled Carbon Nanotubes in Aqueous Media. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 11435–11440, 2010.
- [72] Kim, J.; Kwon, S.; et al. Direct exfoliation and dispersion of two-dimensional materials in pure water via temperature control. **Nature Communications**, v. 6, p. 1–9, 2015.
- [73] Nakamura, G.; Narimatsu, K.; et al. Green Tea Solution Individually Solubilizes Single-walled Carbon Nanotubes. **Chemistry Letters**, v. 36, n. 9, p. 1140–1141, 2007.
- [74] Bepete, G.; Anglaret, E.; et al. Surfactant-free single-layer graphene in water. **Nature Chemistry**, v. 9, n. 4, p. 347–352, 2017.
- [75] Bepete, G.; Izard, N.; et al. Hydroxyl Ions Stabilize Open Carbon Nanotubes in Degassed Water. **ACS Nano**, v. 12, p. 8606–8615, 2018.
- [76] Bepete, G.; Pénicaud, A.; et al. Raman Signatures of Single Layer Graphene Dispersed in Degassed Water, “Eau de Graphene”. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 49, p. 28204–28214, 2016.
- [77] Hu, L.; Hecht, D.S.; et al. Carbon Nanotube Thin Films: Fabrication, Properties, and

Applications. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 10, p. 5790–5844, 2010.

[78] Yu, L.; Shearer, C.; et al. Recent Development of Carbon Nanotube Transparent Conductive Films. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 22, p. 13413–13453, 2016.

[79] Wagendristel, A.; Wang, Y. **An Introduction to Physics and Technology of Thin Films**. Singapore: World Scientific, 1994.

[80] West, A.R. **Solid State Chemistry and Its Applications**. Chichester, United Kingdom: John Wiley & Sons, 2014.

[81] Chopra, K.L.; Major, S.; et al. Transparent Conductors - A Status Review. **Thin Solid Films**, v. 102, n. 1, p. 1–46, 1983.

[82] Niu, C. Carbon nanotube transparent conducting films. **MRS Bulletin**, v. 36, n. 10, p. 766–773, 2011.

[83] Mirri, F.; Ma, A.W.K.; et al. High-performance carbon nanotube transparent conductive films by scalable dip coating. **ACS Nano**, v. 6, n. 11, p. 9737–9744, 2012.

[84] Salvatierra, R. V.; Cava, C.E.; et al. ITO-Free and Flexible Organic Photovoltaic Device Based on High Transparent and Conductive Polyaniline/Carbon Nanotube Thin Films. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 12, p. 1490–1499, 2013.

[85] Xiang, L.; Zhang, H.; et al. Carbon nanotube-based flexible electronics. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, n. 29, p. 7714–7727, 2018.

[86] Hecht, D.S.; Hu, L.; et al. Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures. **Advanced Materials**, v. 23, n. 13, p. 1482–1513, 2011.

[87] Guo, W.; Xu, Z.; et al. Recent Development of Transparent Conducting Oxide-Free Flexible Thin-Film Solar Cells. **Advanced Functional Materials**, v. 26, n. 48, p. 8855–8884, 2016.

[88] Shastry, T.A.; Hersam, M.C. Carbon Nanotubes in Thin-Film Solar Cells. **Advanced Energy Materials**, v. 7, n. 10, p. 1601205, 2017.

[89] Peng, L.M. A new stage for flexible nanotube devices: Flexible integrated circuits built using carbon nanotube thin-film transistors can offer sub-10 ns stage delays. **Nature Electronics**, v. 1, n. 3, p. 158–159, 2018.

[90] Rao, R.; Pint, C.L.; et al. Carbon Nanotubes and Related Nanomaterials: Critical Advances and Challenges for Synthesis toward Mainstream Commercial Applications. **ACS Nano**, v. 12, n. 12, p. 11756–11784, 2018.

[91] Zhou, Y.; Gaur, A.; et al. p-Channel, n-channel thin film transistors and p-n diodes based on single wall carbon nanotube networks. **Nano Letters**, v. 4, n. 10, p. 2031–2035, 2004.

[92] Volder, M.F.L. De; Tawfick, S.H.; et al. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. **Science**, v. 339, n. 6119, p. 535–539, 2013.

- [93] Matsui, J.; Yamamoto, K.; et al. Assembly of untreated single-walled carbon nanotubes at a liquid-liquid interface. **Carbon**, v. 47, n. 6, p. 1444–1450, 2009.
- [94] Salvatierra, R. V.; Oliveira, M.M.; et al. One-pot synthesis and processing of transparent, conducting, and freestanding carbon nanotubes/polyaniline composite films. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 18, p. 5222–5234, 2010.
- [95] Salvatierra, R. V.; Souza, V.H.R.; et al. Graphene Chemically Synthesized from Benzene at Liquid-liquid Interfaces. **Carbon**, v. 93, n. 1, p. 924–932, 2015.
- [96] Lopes, L.C.; Silva, L.C. Da; et al. Facile room temperature synthesis of large graphene sheets from simple molecules. **Chemical Science**, v. 9, n. 37, p. 7297–7303, 2018.
- [97] Salvatierra, R. V.; Cava, C.E.; et al. Total Chemical Synthesis of a Polymer/Graphene Nanocomposite. **Chemical Communications**, v. 52, n. 8, p. 1629–1632, 2016.
- [98] Inagaki, C.S.; Oliveira, M.M.; et al. Direct and one-step synthesis of polythiophene/gold nanoparticles thin films through liquid/liquid interfacial polymerization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 516, p. 498–510, 2018.
- [99] Fonsaca, J.E.S.; Elías, A.L.; et al. Graphene nanoribbons inducing cube-shaped Ag nanoparticle assemblies. **Carbon**, v. 93, p. 800–811, 2015.
- [100] Neiva, E.G.C.; Oliveira, M.M.; et al. One material, multiple functions: graphene/Ni(OH)₂ thin films applied in batteries, electrochromism and sensors. **Scientific Reports**, v. 6, p. 33806, 2016.
- [101] Husmann, S.; Zarbin, A.J.G. Multifunctional carbon nanotubes/ruthenium purple thin films: preparation, characterization and study of application as sensors and electrochromic materials. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 13, p. 5985–5995, 2015.
- [102] Husmann, S.; Zarbin, A.J.G. Cation effect on the structure and properties of hexacyanometallates-based nanocomposites: Improving cathode performance in aqueous metal-ions batteries. **Electrochimica Acta**, v. 283, p. 1339–1350, 2018.
- [103] Schmidt, A.; Zarbin, A.J.G. Molybdenum-based two-dimensional materials: Synthesis, dispersion, exfoliation and thin film deposition. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 554, p. 80–90, 2019.
- [104] Fonsaca, J.E.S.; Domingues, S.H.; et al. Air stable black phosphorous in polyaniline-based nanocomposite. **Scientific Reports**, v. 7, p. 10165, 2017.
- [105] Souza, V.H.R. de; Filmes finos de nanocompósitos entre polianilina e nanoestruturas de carbono obtidos por polimerização interfacial: preparação, caracterização e aplicação como supercapacitor. Tese (doutorado em Química), Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.
- [106] Booth, S.G.; Dryfe, R.A.W. Assembly of Nanoscale Objects at the Liquid/Liquid Interface. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 2, p. 23295–23309, 2015.
- [107] Creighton, M.A.; Ohata, Y.; et al. Two-dimensional Materials as Emulsion Stabilizers:

Interfacial Thermodynamics and Molecular Barrier Properties. **Langmuir**, v. 30, n. 13, p. 3687–3696, 2014.

[108] Henni, A.; Hromek, J.J.; et al. Volumetric Properties and Viscosities for Aqueous N - Methyl-2-pyrrolidone Solutions from 25 °C to 70 °C. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 49, n. 2, p. 231–234, 2004.

[109] Labib, M.E. The Origin of the Surface Charge on Particles Suspended in Organic Liquids. **Colloids and Surfaces**, v. 29, n. 3, p. 293–304, 1988.

[110] Papirer, E.; Martz, P. Ball milling of muscovite in organic media. **Materials Science and Engineering**, v. 95, p. L5–L8, 1987.

[111] Gutmann, V. **The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions**. New York, USA: Plenum Press, 1978.

[112] Anglaret, E.; Dragin, F.; et al. Raman studies of solutions of single-wall carbon nanotube salts. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 9, p. 3949–3954, 2006.

[113] Demond, A.H.; Lindner, A.S. Estimation of interfacial tension between organic liquids and water. **Environmental Science & Technology**, v. 27, n. 12, p. 2318–2331, 1993.

[114] Bahramian, A.; Danesh, A. Prediction of liquid-liquid interfacial tension in multi-component systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 221, n. 1–2, p. 197–205, 2004.

[115] Andersson, M.P.; Bennetzen, M. V.; et al. First-Principles Prediction of Liquid/Liquid Interfacial Tension. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 10, p. 3401–3408, 2014.

[116] Vallés, C.; Drummond, C.; et al. Solutions of negatively charged graphene sheets and ribbons. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 47, p. 15802–15804, 2008.

[117] Jorio, A.; Saito, R.; et al. Determination of nanotubes properties by Raman spectroscopy. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical, and Engineering Sciences**, v. 362, n. 1824, p. 2311–2336, 2004.

[118] Pimenta, M.A.; Dresselhaus, G.; et al. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, p. 1276–1291, 2007.

[119] Dresselhaus, M.S.; Jorio, A.; et al. Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy. **Annual Review of Condensed Matter Physics**, v. 1, p. 89–108, 2010.

[120] Lehman, J.H.; Terrones, M.; et al. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 49, n. 8, p. 2581–2602, 2011.

[121] <http://www.nanocyl.com/wp-content/uploads/2016/07/DM-TI-02-TDS-NC7000-V08>, acessado em 17/02/2020.

[122] White, C.M.; Banks, R.; et al. Characterisation of commercially CVD grown multi-walled carbon nanotubes for paint applications. **Progress in Organic Coatings**, v. 90, p.

44–53, 2016.

[123] Shaw, D.J. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. Oxford, UK: Butterworth-Heinemann, 1992.

[124] Hunter, R.J. **Foundations of Colloid Science, Volume I**. Oxford, UK: Oxford University Press, 1986.

[125] Paredes, J.I.; Villar-Rodil, S.; et al. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. **Langmuir**, v. 24, n. 19, p. 10560–10564, 2008.

[126] Gudarzi, M.M. Colloidal Stability of Graphene Oxide: Aggregation in Two Dimensions. **Langmuir**, v. 32, n. 20, p. 5058–5068, 2016.

[127] Boccaccini, A.R.; Cho, J.; et al. Electrophoretic deposition of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 44, n. 15, p. 3149–3160, 2006.

[128] Lepoint, T.; Mullie, F. What exactly is cavitation chemistry? **Ultrasonics - Sonochemistry**, v. 1, n. 1, p. 13–22, 1994.

[129] Lepoint, T.; Pauw, D. De; et al. Sonoluminescence: An alternative “electrohydrodynamic” hypothesis. **J. Acoust. Soc. Am.**, v. 101, n. 4, p. 2012–2030, 1997.

[130] Suslick, K.S. Mechanochemistry and sonochemistry: concluding remarks. **Faraday discussions**, v. 170, p. 411–422, 2014.

[131] You, S.; Chen, M.; et al. Ultrasonic hammer produces hot spots in solids. **Nature Communications**, v. 6, n. 6581, p. 1–7, 2015.

[132] Adamson, A.W.; Gast, A.P. **Physical Chemistry of Surfaces**. New York, USA: John Wiley & Sons, 1997.

[133] Yau, H.C.; Bayazit, M.K.; et al. Sonochemical degradation of N-methylpyrrolidone and its influence on single walled carbon nanotube dispersion. **Chemical Communications**, v. 51, n. 93, p. 16621–16624, 2015.

[134] Chowdhury, P.; Viraraghavan, T. Sonochemical degradation of chlorinated organic compounds, phenolic compounds and organic dyes - A review. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 8, p. 2474–2492, 2009.

[135] Napper, D.H. Steric Stabilization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 58, n. 2, p. 390–407, 1977.

[136] Napper, D.H.; Netschey, A. Studies of the Steric Stabilization of Colloidal Particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 37, n. 3, p. 528–535, 1971.

[137] Giordano, A.N.; Chaturvedi, H.; et al. Critical coagulation concentrations for carbon nanotubes in nonaqueous solvent. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 31, p. 11583–11589, 2007.

[138] Forney, M.W.; Poler, J.C. Significantly Enhanced SWCNT Dispersion Stability in Mixed Solvent Systems. **Langmuir**, p. 1–3, 2011.

[139] Walkeajärvi, T.; Lievonen, J.; et al. Bending of multiwalled carbon nanotubes over

gold lines. **Journal of Applied Physics**, v. 98, p. 104301, 2005.

[140] Maeno, Y.; Ishikawa, A.; et al. Adhesive Behavior of Single Carbon Nanotubes. **Applied Physics Express**, v. 3, p. 065102, 2010.

[141] Kristiansen, K.; Zeng, H.; et al. Microtribology of Aqueous Carbon Nanotube Dispersions. **Advanced Functional Materials**, v. 21, p. 4555–4564, 2011.

[142] Prieve, D.C.; Ruckenstein, E. Role of Surface Chemistry in Primary and Secondary Coagulation and Heterocoagulation. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 73, n. 2, p. 539–555, 1980.

[143] Derjaguin, B. V. A theory of the heterocoagulation, interaction and adhesion of dissimilar particles in solutions of electrolytes. **Discuss. Faraday Soc.**, v. 18, p. 85–98, 1954.

[144] Fischer, J.E. Chemical doping of single-wall carbon nanotubes. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 12, p. 1079–1086, 2002.

[145] Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G.; et al. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Physics Reports**, v. 409, n. 2, p. 47–99, 2005.

[146] Farhat, H.; Son, H.; et al. Phonon softening in individual metallic carbon nanotubes due to the Kohn Anomaly. **Physical Review Letters**, v. 99, n. 14, p. 145506, 2007.

[147] Lazzeri, M.; Saitta, A.M.; et al. Breakdown of the adiabatic approximation in a doped graphene monolayer and in metallic carbon nanotubes. **Physica Status Solidi (B)**, v. 244, n. 11, p. 4118–4123, 2007.

[148] Pisana, S.; Lazzeri, M.; et al. Breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer approximation in graphene. **Nature Materials**, v. 6, n. 3, p. 198–201, 2007.

[149] Das, A.; Pisana, S.; et al. Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor. **Nature Nanotechnology**, v. 3, n. 4, p. 210–215, 2008.

[150] Nanot, S.; Millot, M.; et al. Doping dependence of the G-band Raman spectra of an individual multiwall carbon nanotube. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 42, n. 9, p. 2466–2470, 2010.

[151] Saito, R.; Sato, K.; et al. Gate modulated Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. **Solid State Communications**, v. 175–176, p. 18–34, 2013.

[152] Piscanec, S.; Lazzeri, M.; et al. Kohn anomalies and electron-phonon interactions in graphite. **Physical Review Letters**, v. 93, p. 185503, 2004.

[153] Kalbac, M.; Farhat, H.; et al. Competition between the spring force constant and the phonon energy renormalization in electrochemically doped semiconducting single-walled carbon nanotubes. **Nano Letters**, v. 8, n. 10, p. 3532–3537, 2008.

[154] Labib, M.E.; Williams, R. The Effect of Moisture on the Charge at the Interface between Solids and Organic Liquids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 115, n.

2, p. 330–338, 1987.

[155] Labib, M.E.; Williams, R. The Use of Zeta-Potential Measurements in Organic Solvents to Determine the Donor-Acceptor Properties of Solid Surfaces. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 97, n. 2, p. 356–366, 1984.

[156] Siffert, B.; Eleli-Letsango, J.; et al. Experimental determination of the electron donor and acceptor numbers of oxides by zetametry in organic media. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 92, p. 107–111, 1994.

[157] Labib, M.E.; Williams, R. An experimental comparison between the aqueous pH scale and the electron donicity scale. **Colloid and Polymer Science**, v. 264, n. 6, p. 533–541, 1986.

[158] Fagan, S.B.; Souza Filho, A.G.; et al. 1,2-Dichlorobenzene Interacting with Carbon Nanotubes. **Nano Letters**, v. 4, n. 7, p. 1285–1288, 2004.

[159] Girão, E.C.; Liebold-Ribeiro, Y.; et al. Functionalization of single-wall carbon nanotubes through chloroform adsorption: Theory and experiment. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 7, p. 1518–1524, 2010.

[160] Luche, J.L. A few questions on the sonochemistry of solutions. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 4, n. 2, p. 211–215, 1997.

[161] Li, Z.; Cheng, H.; et al. Large-Scale Structures in Tetrahydrofuran-Water Mixture with a Trace Amount of Antioxidant Butylhydroxytoluene (BHT). **Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, p. 7887–7895, 2011.

[162] Zhang, N.; Kawakami, S.; et al. New Oxidation Pathway of 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxytoluene: An Ionspray Tandem Mass Spectrometric and Gas Chromatographic/Mass Spectrometric Study. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 74, n. 7, p. 781–786, 1997.

[163] Hamama, A.A.; Nawar, W.W. Thermal Decomposition of Some Phenolic Antioxidants. **J. Agric. Food Chem.**, v. 39, n. 6, p. 1063–1069, 1991.

[164] Fries, E.; Wilhelm, P. Analysis of the antioxidant butylated hydroxytoluene (BHT) in water by means of solid phase extraction combined with GC/MS. **Water Research**, v. 36, p. 2319–2327, 2002.

[165] Reitzer, F.; Allais, M.; et al. Polyphenols at interfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 257, n. 2017, p. 31–41, 2018.

[166] Galembeck, F.; A. L. Burgo, T. **Chemical Electrostatics**. Cham, Switzerland: Springer, 2017.

[167] Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G.; et al. The big picture of Raman scattering in carbon nanotubes. **Vibrational Spectroscopy**, v. 45, n. 2, p. 71–81, 2007.

[168] Ma, Y.; Pan, J.; et al. Binding properties of butylated hydroxytoluene with calf thymus DNA in vitro. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 126, p. 112–

118, 2013.

[169] Braun, C.L.; Smirnov, S.N. Why is water blue? **Journal of Chemical Education**, v. 70, n. 8, p. 612–614, 1993.

[170] Dresselhaus, M.S.; Lin, Y.M.; et al. Nanowires and nanotubes. **Materials Science and Engineering C**, v. 23, p. 129–140, 2003.

[171] Bachilo, S.M.; Strano, M.S.; et al. Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes. **Science**, v. 298, n. 5602, p. 2361–2366, 2002.

[172] O'Connell, M.J.; Bachilo, S.M.; et al. Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes. **Science**, v. 297, n. 5581, p. 593–596, 2002.

[173] Nanot, S.; Hároz, E.H.; et al. Optoelectronic Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes. **Advanced Materials**, v. 24, n. 36, p. 4977–4994, 2012.

[174] Tu, X.; Manohar, S.; et al. DNA sequence motifs for structure-specific recognition and separation of carbon nanotubes. **Nature**, v. 460, n. 7252, p. 250–253, 2009.

[175] Weisman, R.B.; Bachilo, S.M. Dependence of optical transition energies on structure for single-walled carbon nanotubes in aqueous suspension: An empirical Kataura plot. **Nano Letters**, v. 3, n. 9, p. 1235–1238, 2003.

[176] Hong, L.; Toshimitsu, F.; et al. Microenvironment effect on the electronic potentials of individual (6,5) single-walled carbon nanotubes. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, n. 26, p. 5223, 2014.

[177] Schäfer, S.; Cogan, N.M.B.; et al. Spectroscopic investigation of electrochemically charged individual (6,5) single-walled carbon nanotubes. **Nano Letters**, v. 14, n. 6, p. 3138–3144, 2014.

[178] Hartleb, H.; Späth, F.; et al. Evidence for Strong Electronic Correlations in the Spectra of Gate-Doped Single-Wall Carbon Nanotubes. **ACS Nano**, v. 9, n. 10, p. 10461–10470, 2015.

[179] Farhat, H.; Sasaki, K.; et al. Softening of the radial breathing mode in metallic carbon nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 102, n. 12, p. 126804, 2009.

[180] Kalbac, M.; Farhat, H.; et al. Electrochemical charging of individual single-walled carbon nanotubes. **ACS Nano**, v. 3, n. 8, p. 2320–2328, 2009.

[181] Rajter, R.; French, R.H.; et al. Spectral mixing formulations for van der Waals-London dispersion interactions between multicomponent carbon nanotubes. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 5, p. 053513, 2008.

[182] Nair, N.; Kim, W.-J.; et al. Dynamics of surfactant-suspended single-walled carbon nanotubes in a centrifugal field. **Langmuir**, v. 24, n. 5, p. 1790–1795, 2008.

[183] Lu, K.L.; Lago, R.M.; et al. Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound. **Carbon**, v. 34, n. 6, p. 814–816, 1996.

[184] Stegen, J. Mechanics of carbon nanotube scission under sonication. **The Journal of**

Chemical Physics, v. 140, p. 244908, 2014.

[185] Overbeek, J.T.G. Recent Developments in the Understanding of Colloid Stability. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 58, n. 2, p. 408–422, 1977.

[186] Freitas, A.A.; Quina, F.H.; et al. Estimation of Water-Organic Interfacial Tensions. A Linear Free Energy Relationship Analysis of Interfacial Adhesion. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 38, p. 7488–7493, 1997.

[187] Fowkes, F.M. Donor-Acceptor Interactions at Interfaces. **The Journal of Adhesion**, v. 4, n. 2, p. 155–159, 1972.

[188] Fowkes, F.M. Role of acid-base interfacial bonding in adhesion. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 1, n. 1, p. 7–27, 1987.

[189] Dujardin, E.; Ebbesen, T.W.; et al. Capillarity and Wetting of Carbon Nanotubes. **Science**, v. 265, n. 5180, p. 1850–1852, 1994.

[190] Giroto, E.M.; Santos, I.A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: Como efetua-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 639–647, 2002.

[191] Kędzierski, K.; Rytel, K.; et al. Conductive and transparent films of oriented multi-walled carbon nanotubes by Langmuir-Schaefer method. **Thin Solid Films**, v. 589, p. 701–706, 2015.

[192] Ansón-Casaos, A.; Mis-Fernández, R.; et al. Transparent conducting films made of different carbon nanotubes, processed carbon nanotubes, and graphene nanoribbons. **Chemical Engineering Science**, v. 138, p. 566–574, 2015.

[193] McQuarrie, D.A.; Simon, J.D. **Physical Chemistry - A Molecular Approach**. USA: University Science Books, 1997.

[194] Damasceno, J.P. V.; Zarbin, A.J.G. A new approach for the achievement of stable aqueous dispersions of carbon nanotubes. **Chemical Communications**, v. 55, n. 41, p. 5809–5812, 2019.

[195] Kuzmany, H.; Matus, M.; et al. Raman Scattering in C₆₀ fullerenes and fullerides. **Advanced Materials**, v. 6, n. 10, p. 731–745, 1994.

[196] Alargova, R.G.; Deguchi, S.; et al. Stable colloidal dispersions of fullerenes in polar organic solvents. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 43, p. 10460–10467, 2001.

[197] Mchedlov-Petrosyan, N.O.; Kamneva, N.N.; et al. The peculiar behavior of fullerene C₆₀ in mixtures of 'good' and polar solvents: Colloidal particles in the toluene–methanol mixtures and some other systems. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 509, p. 631–637, 2016.

[198] Deguchi, S.; Mukai, S.A. Top-down preparation of dispersions of C₆₀ nanoparticles in organic solvents. **Chemistry Letters**, v. 35, n. 4, p. 396–397, 2006.

[199] Deguchi, S.; Alargova, R.G.; et al. Stable dispersions of fullerenes, C₆₀ and C₇₀, in

water. Preparation and characterization. **Langmuir**, v. 17, n. 19, p. 6013–6017, 2001.

[200] Wei, X.; Wu, M.; et al. Selective solution-phase generation and oxidation reaction of C_{60}^{n-} ($n = 1, 2$) and formation of an aqueous colloidal solution of C_{60} . **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 7, p. 1389–1394, 1997.

[201] Andrievsky, G. V.; Klochkov, V.K.; et al. Studies of aqueous colloidal solutions of C_{60} by electron microscopy. **Chemical Physics Letters**, v. 300, p. 392–396, 1999.

[202] Labille, J.; Masion, A.; et al. Hydration and dispersion of C_{60} in aqueous systems: The nature of water-fullerene interactions. **Langmuir**, v. 25, n. 19, p. 11232–11235, 2009.

[203] Andrievsky, G. V.; Kosevich, M. V.; et al. On the production of an aqueous colloidal solution of fullerenes. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 12, p. 1281–1282, 1995.

[204] Mchedlov-Petrosyan, N.O.; Klochkov, V.K.; et al. Colloidal dispersions of fullerene C_{60} in water: Some properties and regularities of coagulation by electrolytes. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 93, n. 24, p. 4343–4346, 1997.

[205] Overbeek, J.T.G. Strong and weak points in the interpretation of colloid stability. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 16, n. 1, p. 17–30, 1982.

[206] Overbeek, J.T.G. Colloid stability in aqueous and non-aqueous media. Introductory paper. **Discussions of the Faraday Society**, v. 42, p. 7–13, 1966.

[207] Kitahara, A. Zeta potential in nonaqueous media and its effect on dispersion stability. **Progress in Organic Coatings**, v. 2, n. 2, p. 81–98, 1973.

[208] Kosmulski, M. Zeta potentials in nonaqueous media: How to measure and control them. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 159, n. 2–3, p. 277–281, 1999.

[209] Rooy, N. De; Bruyn, P.L. De; et al. Stability of dispersions in polar organic media. I. Electrostatic stabilization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 75, n. 2, p. 542–554, 1980.

[210] Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G.; et al. Optical properties of C_{60} and related materials. **Synthetic Metals**, v. 78, n. 3, p. 313–325, 1996.

[211] Catalán, J.; Saiz, J.L.; et al. The Colors of C_{60} Solutions. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 34, n. 1, p. 105–107, 1995.

[212] Husebo, L.O.; Sitharaman, B.; et al. Fullerenols revisited as stable radical anions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 38, p. 12055–12064, 2004.

[213] Kokubo, K.; Shirakawa, S.; et al. Facile and scalable synthesis of a highly hydroxylated water-soluble fullerene as a single nanoparticle. **Nano Research**, v. 4, n. 2, p. 204–215, 2011.

[214] Mchedlov-Petrosyan, N.O.; Kamneva, N.N.; et al. Formation and ageing of the fullerene C_{60} colloids in polar organic solvents. **Journal of Molecular Liquids**, v. 235, p.

98–103, 2017.

[215] Mchedlov-Petrosyan, N.O.; Kamneva, N.N.; et al. Interaction of C₆₀ aggregates with electrolytes in acetonitrile. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 516, p. 345–353, 2017.

[216] Stinchcombe, J.; Pénicaud, A.; et al. Buckminsterfulleride(1-) Salts: Synthesis, EPR, and the Jahn-Teller Distortion of C₆₀⁻. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 12, p. 5212–5217, 1993.

[217] Paul, P.; Kim, K.-C.; et al. Artifacts in the electron paramagnetic resonance spectra of C₆₀ fullerene ions: Inevitable C₁₂₀O impurity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 16, p. 4394–4401, 2002.

[218] Roessler, M.M.; Salvadori, E. Principles and applications of EPR spectroscopy in the chemical sciences. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 8, p. 2534–2553, 2018.

[219] Beattie, J.K.; Djerdjev, A.M. The Pristine Oil/Water Interface: Surfactant-free Hydroxide-Charged Emulsions. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, n. 27, p. 3568–3571, 2004.

[220] Lazzeri, M.; Mauri, F. Nonadiabatic Kohn anomaly in a doped graphene monolayer. **Physical Review Letters**, v. 97, n. 26, p. 29–32, 2006.

ANEXO 1

Disciplinas Cursadas

1º Semestre de 2016

- 1) Tópicos Especiais em Química II – Fundamentos de Ressonância Paramagnética Eletrônica, conceito B (4 créditos).
- 2) Métodos Espectroscópicos I, conceito B (4 créditos).

2º Semestre de 2016

- 1) Metodologia Científica e Redação Acadêmica/Científica, conceito A (4 créditos).
- 2) Nanoquímica e Nanomateriais, conceito A (4 créditos).
- 3) Prática de Docência em Química, conceito A (1 crédito).

1º Semestre de 2017

- 1) Prática de Docência em Química, conceito A (1 crédito)
- 2) Seminários D1, conceito A (1 crédito).

2º Semestre de 2017

- 1) Tópicos Especiais em Química IV – Molecular Electronics, conceito A (1 crédito).

1º Semestre de 2018

- 1) Seminários D2, conceito A (1 crédito)
- 2) Engenharia e Ciência dos Materiais – Microscopia em Ciência dos Materiais, conceito A (4 créditos) – Disciplina externa.

ANEXO 2

Artigos decorrentes do trabalho de doutorado

- 1) J. P. V. Damasceno, E. Picheau, F. Hof, C. Drummond, A. J. G. Zarbin, A. Pénicaud, About the stabilization of graphene aqueous dispersions “Eau de graphene” and the role of functional groups, **2020**, no prelo.
- 2) J. P. V. Damasceno, A. J. G. Zarbin; Solvent effects on the assembly of multi-walled carbon nanotubes as thin films in liquid-liquid interfaces, **2020**, no prelo.
- 3) J. P. V. Damasceno, F. Hof, O. Chauvet A. J. G. Zarbin, A. Pénicaud; Aqueous fullerene C₆₀ dispersions: the role of charges and functional groups on colloidal stability, **2020**, no prelo.
- 4) M. F. das Neves, J. P. V. Damasceno, S. Holakoei, M. M. Rocco, A. J. G. Zarbin, C. M. de Oliveira, L. S. Roman; Enhancement of conductivity and transmittance in electrodes based on graphene oxide and PEDOT:PSS by simple treatment with ethylene glycol and evaluation of the charge transfer dynamics, *Journal of Applied Physics*, 126, 215107, **2019**.
- 5) J. P. V. Damasceno, A. J. G. Zarbin; New approach in the achievement of stable aqueous dispersions of carbon nanotubes, *Chemical Communications*, 55, 5809-5812, **2019**.
- 6) J. P. V. Damasceno, A. J. G. Zarbin; Electrostatic stabilization of multi-walled carbon nanotubes dispersed in nonaqueous media, *Journal of Colloid and Interface Science*, 529, 187-196, **2018**.

Artigos publicados anteriores ao doutorado

- 7) D. S. T. Martinez, J. P. V. Damasceno, L. S. Franqui, J. Bettini, I. O. Mazali, M. Strauss; Structural aspects of graphitic carbon modified SBA-15 mesoporous silica and biological interactions with red blood cells and plasma proteins, *Materials Science and Engineering C*, 78, 141-150, **2017**.
- 8) M. Strauss, J. P. V. Damasceno, F. A. Sigoli, I. O. Mazali; Functionalization of Mesoporous Silicas as Strategy for Obtaining Nanocomposites with Controlled Graphitic Domains Quantity and Carbon Content, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 17, 2804-2810, **2017**.

- 9) J. P. V. Damasceno, C. M. Maroneze, M. Strauss, F. A. Sigoli, I. O. Mazali; Preparation of supported AuPd nanoalloys mediated by ionic liquid-like functionalized SBA-15: structural correlations concerning its catalytic activity, *New Journal of Chemistry*, 40, 6636-6642, **2016**.
- 10) M. Strauss, J. P. V. Damasceno, C. M. Maroneze, L. P. da Costa, F. A. Sigoli, Y. Gushikem, I. O. Mazali; Exploring the functionalization ratio of mesoporous silica glass with imidazolium entities on the synthesis of supported gold nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research*, 15, 1441, **2013**.

Patentes

- 1) J. P. V. Damasceno, A. J. G. Zarbin; Processo para preparação de dispersão aquosa estável de nanotubos de carbono sem o uso de passivantes ou surfactantes e sem tratamento químico superficial”; Nº do pedido de patente: BR102017019169-9. Depositada.
- 2) M. F. F. das Neves, J. P. V. Damasceno, O. D. Lourenço, A. J. G. Zarbin, L. S. Roman; Processo de preparação de tinta condutora à base de polímero condutor pedot e água. No prelo.

Participação em Congressos

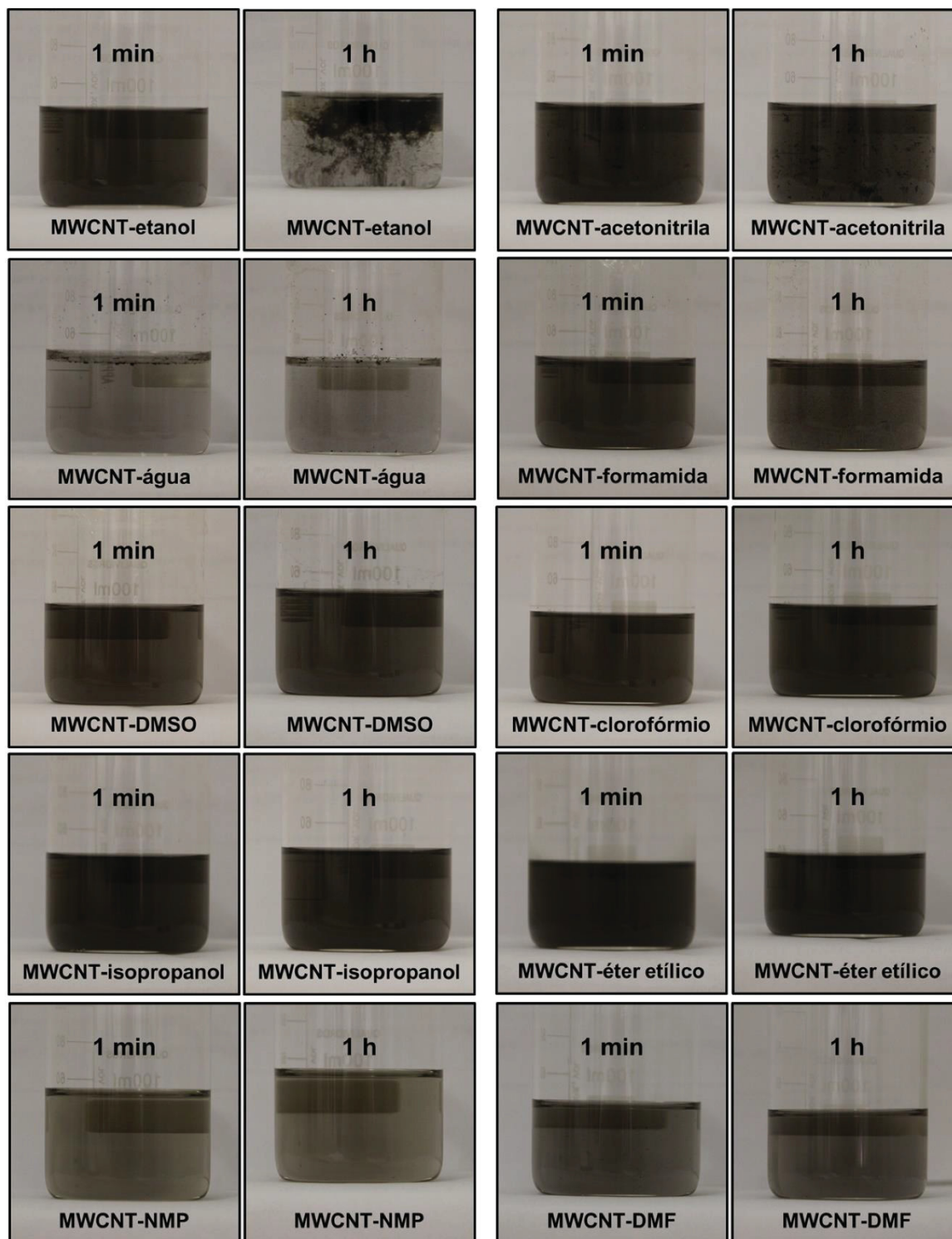
- 1) Apresentação de Pôster na 41ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, realizados em Foz do Iguaçu (PR) entre 21 e 24 de maio de 2018.
- 2) Apresentação Oral no I Workshop Paranaense sobre Nanomateriais e Materiais Funcionais, realizado em Londrina (PR) entre 2 e 4 de maio de 2018.
- 3) Apresentação de Pôster na 40ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química que ocorreu concomitantemente com a 49ª Assembleia Geral da União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC, realizados em São Paulo (SP) entre 7 e 14 de julho de 2017.
- 4) Apresentação de Pôster no 6º Encontro do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Nanomateriais de Carbono (INCT – Nano Carbono), realizado em Curitiba (PR) entre 7 e 9 de novembro de 2016.

Participação em Cursos

- 1) I Simpósio Paranaense de Microscopia Eletrônica e Microanálise, realizado em Curitiba (PR) entre 25 e 26 de outubro de 2018.
- 2) 2ª edição da Escola Brasileira de Síncrotron: Fundamentos e Aplicações, realizada em Campinas (SP) entre 10 e 20 de julho de 2018 no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, com carga horária total de 60 horas.
- 3) Workshop de Comemoração dos 25 anos do Programa de Pós-graduação em Química da UFPR, realizado em Curitiba (PR) entre 21 e 22 de setembro de 2017.
- 4) Minicurso de Métodos Espectroscópicos Aplicados ao Estudo de Materiais, realizado em Curitiba (PR) entre 3 e 5 de julho de 2017 e ministrado pela professora Maria Luiza Rocco.
- 5) Workshop da Sociedade Americana de Química (ACS), *ACS/SBQ Skill Workshop for Young Brazilian Scientists and Engineers*, realizado em Curitiba (PR) em 3 de outubro de 2016.
- 6) Workshop sobre Microscopia e o Desenvolvimento de Materiais Nanoestruturados, realizado em Curitiba (PR) em 3 de maio de 2016.

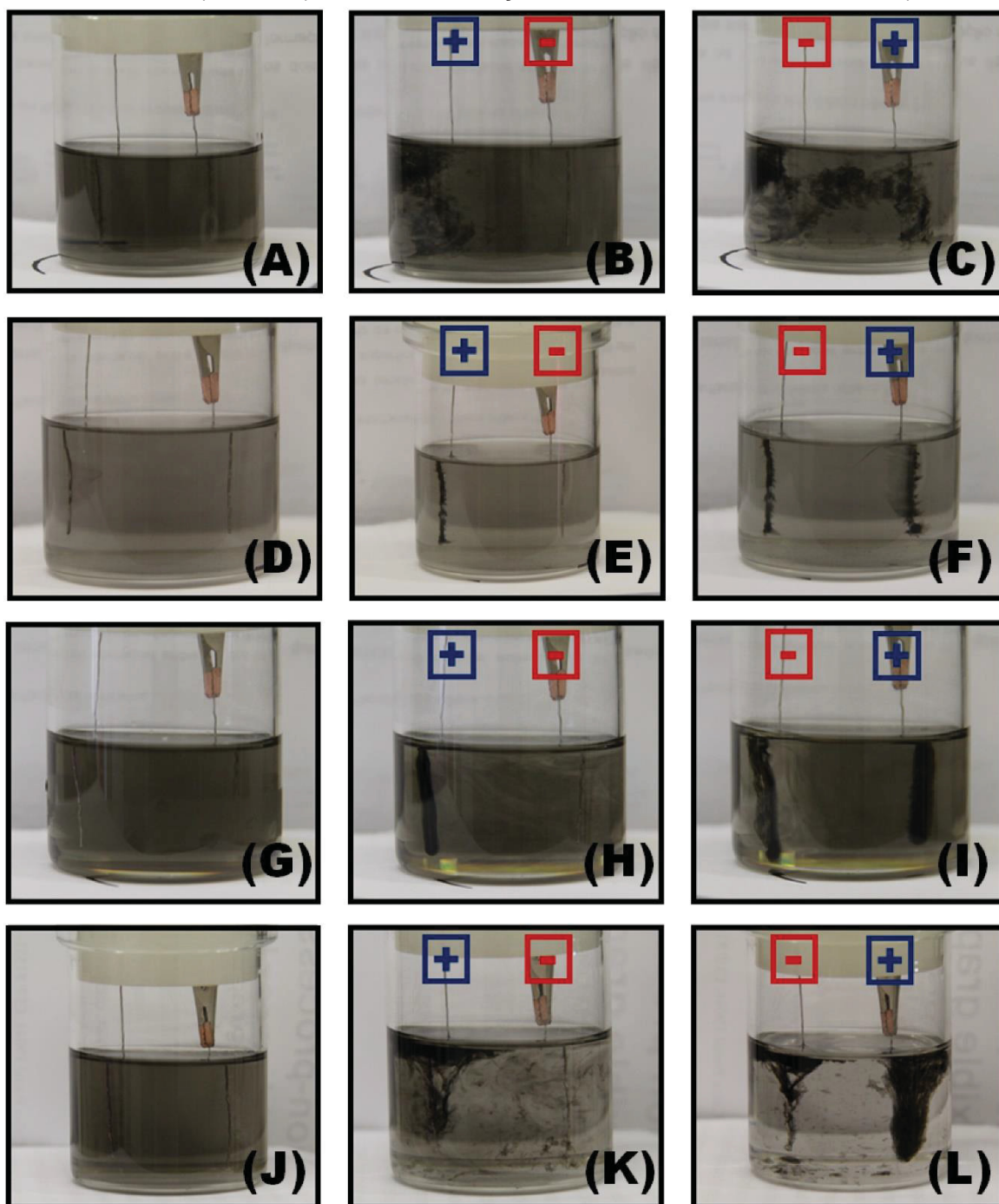
ANEXO 3

FIGURA A1 – FOTOGRAFIAS DE DISPERSÕES ORGÂNICAS DE MWCNT OBTIDAS 1 min E 1 h APÓS A SONICAÇÃO.



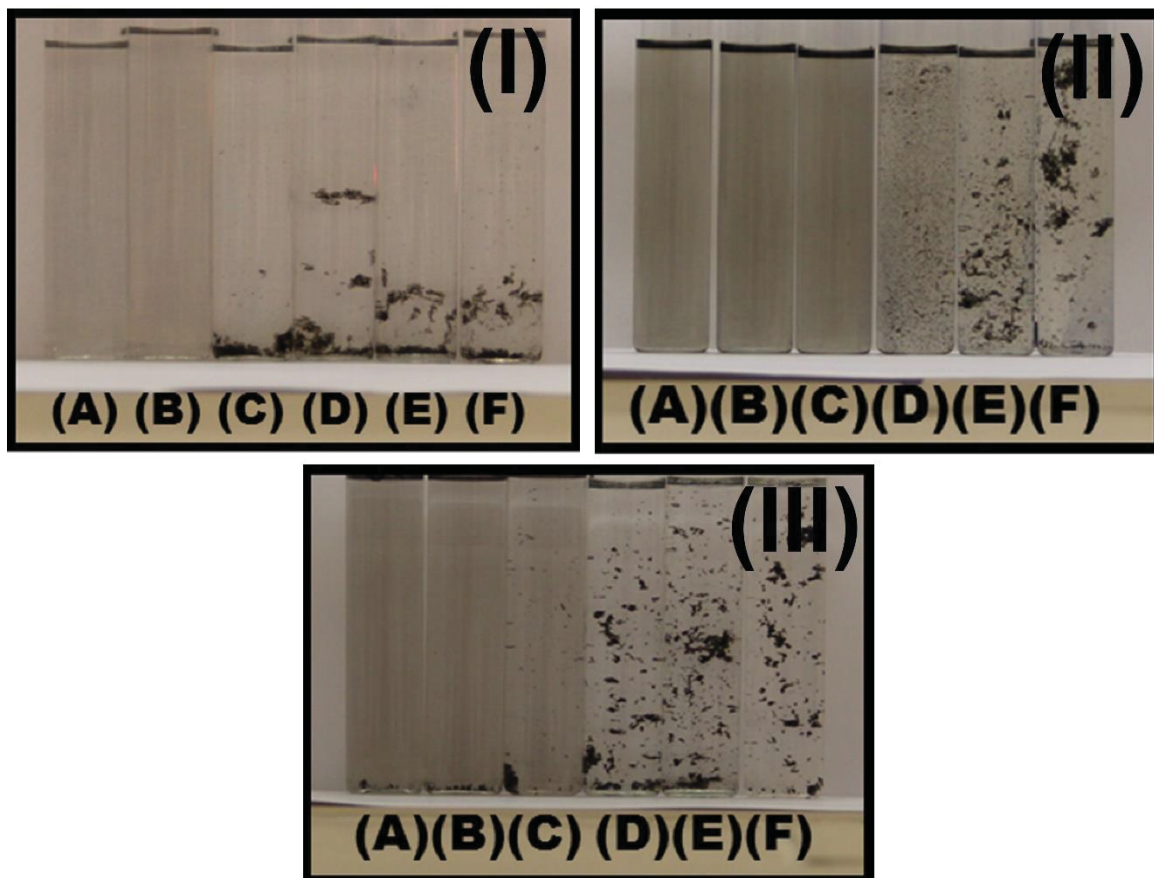
FONTE: O autor.

FIGURA A2 – FOTOGRAFIAS DE EXPERIMENTOS DE ELETROQUÍMICA COM DISPERSÕES ORGÂNICAS DE MWCNT DISPERSO EM ISOPROPANOL (A-C), ÉTER ETÍLICO (D-F), NMP (G-I), DMF (J-L), OBTIDAS 1 MIN APÓS A SONICAÇÃO (ESQUERDA), APÓS A APLICAÇÃO DE +10 mA DURANTE 1 h (CENTRO), APÓS A APLICAÇÃO DE -10 mA DURANTE MAIS 1 h (DIREITA).



FONTE: O autor.

FIGURA A3 – FOTOGRAFIAS DE EXPERIMENTOS DE HOMOCOAGULAÇÃO CONDUZIDOS COM BROMETO DE TETRA-N-OCTIL-AMÔNIO E COM AS DISPERSÕES MWCNT-ISOPROPANOL (I), MWCNT-NMP (II), E MWCNT-DMF (III); AS SOLUÇÕES DE ELETRÓLITO FORAM FEITAS NOS MESMOS SOLVENTES QUE AS DISPERSÕES, COM CONCENTRAÇÃO CRESCENTE DA ESQUERDA PARA DIREITA: SOLVENTE PURO, 1×10^{-5} , 1×10^{-4} , 1×10^{-3} , 1×10^{-2} , $1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, DE (A) A (F) RESPECTIVAMENTE.



FONTE: O autor.